ÜBER

DAS VORKOMMEN DES PERCHLORATS IM CHILISALPETER

UND ÜBER

SEINE SCHÄDLICHE WIRKUNG AUF DIE VEGETATION

VON GETREIDEARTEN UND ZUCKERRÜBEN

—

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

AN DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

K. P. UNIVERSITÄT HALLE-WITTENBERG

VON

ALEXANDER I. ZAHARIA
(AUS RUMÄNIEN)

HALLE a. d. S.
1898

ÜBER

DAS VORKOMMEN DES PERCHLORATS IM CHILISALPETER

UND ÜBER

SEINE SCHÄDLICHE WIRKUNG AUF DIE VEGETATION

VON GETREIDEARTEN UND ZUCKERRÜBEN

INAUGURAL–DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

AN DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

K. P. UNIVERSITÄT HALLE-WITTENBERG

VON

ALEXANDER I. ZAHARIA
(AUS RUMÄNIEN)

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

HALLE a. d. S.
1898

Uber das Vorkommen des Perchlorats im Chilisalpeter und über seine schädliche Wirkung auf die Vegetation von Getreidearten und Zuckerrüben

VON

AL. ZAHARIA

KAPITEL I.

Geschichtliches: Die schädliche Wirkung des Perchlorats, wie sie in der Praxis beobachtet wurde.

In der Deutschen Landwirtschaftlichen Presse No. 66 (14 August 1896) veröffentlichte Professor Dr. Stutzer-Bonn eine Mitteilung über eine schädliche Wirkung des Chilisalpeters. Diese war besonders stark bei Roggenpflanzen, viel weniger bemerklich bei Weizen und fast gar nicht bei Kartoffeln, welche mit demselben Salpeter gedüngt waren.

Der Chilisalpeter, welcher sich so schädlich zeigte, stammte aus dem Schiff «Arete», dessen Ladung in Antwerpen gelöscht war. Professor Stutzer analysierte mehrere Proben dieses Salpeters und konnte keine schädlichen Stoffe darin finden. Eine, bei einem Bauern entnommene Probe aus einem Sack, dessen Inhalt zu $^2/_3$ verbraucht war, und die schädlichen Wirkungen hervorgebracht hatte, liess bei der chemischen Untersuchung ebenfalls keine anormalen Eigenschaften erkennen. In der Umgebung von Wegberg (Rheinprovinz), wo Professor St. diese unangenehme Eigenschaft des Chilisalpeters beobachtete, düngt man mit 100—360 kg. Salpeter pro Hectar. «Die Zeit der Roggendüngung war Ende März und Anfang April. Die Schäden waren um so grö ser, je stärker gedüngt war. In vielen Fällen hatte jedoch der aus derselben Ladung herstammende Salpeter auf Roggenfeldern gar nicht schädlich gewirkt. Alle diese Umstä le liessen es unwahrscheinlich sein, dass der Salpeter als solcher schädlich war, sondern die schädliche Wirkung war vermutlich nur ganz besonderen Nebenumständen zuzuschreiben. Die ganze Umgebung von Wegberg befindet sich in hoher landwirtschaftlicher Kultur. Der Boden besteht auf den betreffenden Feldern aus ziemlich leichtem, humosem, jedoch etwas trock-

nem Sandboden. Vorzugsweise wird Schlanstedter Roggen gebaut, welche auf nicht geschädigten Feldern eine Höhe bis zu 2.25 m. (Ende Juni) erreicht hatte.»

Professor Stutzer giebt folgende Angaben über den Anblick der beschädigten Roggenpflanzen: «Die Blätter der jungen Pflanzen waren anfangs breit und dunkelgrün, das Aussehen änderte sich indes sehr bald, ein Teil der Pfanzen erhielt ein verbranntes Aussehen, bei anderen Pflanzen wurde der Stengel kriechend, in den Gelenken stark knieförmig gebogen; wieder andere Pflanzen wuchsen höher, und später sich entwickelnde hatten eine normale Beschaffenheit; allerdings waren die Halme nicht ebenso hoch wie auf benachbarten ungeschädigten Feldern.

«Ende Juni fand ich viel Halme, welche knieförmig gebogen oder spiralig gewunden und frühzeitig vertrocknet waren. Die Aehren konnten zum grossen Theil nicht aus der Blattscheide kommen, die Spindel war verkürzt, oben gekrümmt; die Blütten zum grossen Teil unbefruchtet geblieben und daher die Samenbildung unvollkommen.»

Damals war Professor St. der Ansicht, dass die schädliche Wirkung nicht dem Salpeter als solchen, sondern ganz besonderen Nebenumständen zuzuschreiben sei.

«Die Schäden sind darauf zurückzuführen, dass unter den obwaltenden Bodenverhältnissen bei gleichzeitigem Mangel an Feuchtigkeit der Salpeter in zu starke Lösung auf die Wurzeln der betreffenden Roggenpflanzen einwirkte. Vielleicht ist der Salpeter auch nicht gleichmässig genug gestreut, was beim Streuen mit der Hand bei Verwendung von ungemahlenem Salpeter leicht vorkommen kann.

..... Vermutlich sind die geschädigten Roggenfelder bei gleich ungünstigen Witterungsverhältnissen mit Salpeter gedüngt, während auf den nicht geschädigten Feldern die Bedingungen fehlten, um eine zu konzentrierte Salpeterlösung zu erzeugen und solche mit den Wurzeln in Berührung zu bringen.»

Kurz nachher brachte Dr. B. Sjollema in der «Deutschen landw. Presse» (29. August 1896. S. 615) eine vorläufige Mitteilung über dieselbe Frage und bestätigte vollkommen die von Stutzer gemachte Beschreibung des Aussehens der kranken Pflanzen. Sjollema sagt aber, dass die Ursache dieser schädlichen Wirkung des Chilisalpeters auf den *Perchloratgehalt* zurückzuführen sei. Er führte Vegetationsversuche mit Perchlorat aus und verspricht eine ausführliche Mitteilung über dieselben.

In der Chemikerzeitung (No. 101, 16. Dez. 1896, S. 1002) berichtet dann Sjoll. ausführlich über seine Studien zur Aufklärung dieser Frage. «Es scheint zuerst der Salpeter einer im Frühjahr von 1892 zu Antwerpen angekommenen Ladung gewesen zu sein, welcher eine sehr schädliche Wirkung auf den damit gedüngten Roggen hervorgerufen hatte.» De Cauwe teilt jedoch in «De Landbode» mit, dass derartige Fälle schon seit

10 oder 12 Jahren vorgekommen wären.» Sjoll. giebt folgende Beschreibung der kranken Pflanzen, welche vollständig mit dem von Stutzer gegebenen Krankheitsbild übereinstimmt. «Einige (2—4) Wochen, nachdem die Düngung stattgefunden hat, also im April, treten annormale Erscheinungen auf. Die anfangs dunkelgrünen Pflanzen bekommen ein verbranntes Aussehen; die Stengel werden kriechend und sind bei vielen Pflanzen schraubenförmig oder knieförmig gebogen. Auch in den Fällen, wo die schädliche Wirkung nicht so gross ist, dass ein Unterpflügen notwendig ist, bleiben die Halme und Aehren beträchtlich kürzer als die von normalen Pflanzen. Die Samenbildung ist unvollkommen und die Körner bleiben klein.»

Sjollema ist ganz entschieden der Meinung, dass nur der Perchloratgehalt des Chilisalpeters die Krankheitserscheinungen der Roggenpflanzen hervorruft und nicht die Stutzer'schen «ganz besonderen Nebenumstände», oder «die Witterungsverhältnisse mit dem Zeitpunkte seiner (Chilisalpeter) Anwendung», wie A. de *Caluwe* (1) annimmt. Auch die Vermutung, dass die schädliche Wirkung Jodverbindungen zuzuschreiben wäre, bestätigte sich nicht.

«Wenn nun auch die negativen Resultate der chemischen Untersuchungen nach schädlichen Bestandteilen zu der Annahme geführt hatten, dass die Erscheinungen einen anderen Grund hätten, so blieben doch auch viele der über die schädliche Wirkung des Chilisalpeters gemachten Beobachtungen unerklärt. Wären die Witterungsverhältnisse die Ursache der Schäden, dann dürfte es wenigstens als sehr auffallend bezeichnet werden, dass dieselben Erscheinungen während derselben Zeit vorkommen, in verschiedenen Ländern, in denen die Witterungsverhältnisse doch wohl nicht dieselben gewesen sind. Auch hat das Frühjahr von 1896, in welchem die schädliche Wirkung am auffallendsten war, sich nicht durch solche ganz besonderen Witterungsverhältnisse gekennzeichnet. Ein anderer Grund gegen die bis jetzt gemachte Annahme ist auch der, dass die giftige Wirkung in einer Gegend nicht auf allen an *denselben Tagen* mit Chilisalpeter gedüngten Feldern konstatiert wurde, sondern stets bei einigen Landwirten, die Chilisalpeter aus derselben Partie bekommen hatten. Ein Landwirt hat die beiden Hälften eines Roggenfeldes am selben Tage gedüngt, mit gleich grossen Quantitäten Chilisalpeter aus zwei verschiedenen Partien. Auf der einen Hälfte traten deutlich die Krankheitserscheinungen auf, während der Roggen der anderen Hälfte sehr üppig wuchs. Aus Vorstehendem geht mit grosser Wahrscheinlichkeit hervor, dass die chemische Zusammensetzung des Chilisalpeters als die direkte Ursache der Krankheitserscheinungen aufzufassen ist.»

Sjollema hat, nach weiter im II. Kapitel zu besprechenden Methoden, mehrere Chilisalpeterproben erschöpfend analysiert und hat verschiedene Mengen Perchlorat gefunden.

(1) De Landbode vom 9. Mai und 6. Juni 1896.

Um mit Sicherheit festzustellen, dass die schädliche Wirkung des Chilisalpeters auf die konstatierte Verunreinigung zurückzuführen ist, wurden Keimversuche und Versuche mit schon entwickelten Roggenpflanzen angestellt.

«Bei den Keimversuchen wurden die Roggenkörner 24 Stunden in ca. 50 ccm. von den verschiedenen Lösungen oder destilliertem Wasser gequellt und sodann auf befeuchteten Stückchen Leinwand in flachen Porzellantellern der Keimung ausgesetzt. Durch täglichen Zusatz von destilliertem Wasser wurde eine gleichmässige Befeuchtung bei den verschiedenen Versuchen erzielt. Es wurde natürlich immer dafür gesorgt, dass die sonstigen, die Keimung beeinflussenden Momente für die verschiedenen Versuche einer, Versuchsreihe, dieselben waren. Die Entwickelung der Keimlinge, die zur Kontrolle in reinem Wasser keimten, war in allen Versuchsreihen sehr üppig. Eine Herabsetzung der Keimprozente durch Kalium- oder Natriumperchlorat wurde nicht beobachtet, dagegen wohl eine sehr starke Verzögerung in der Entwickelung der Keimlinge, sowohl des Stengels als der Wurzeln. So war z. B. die Länge der Stengel und der Wurzeln von Keimlingen, die während 5 Tagen in Wasser gekeimt hatten 4—5 cm., während die Roggenkörner, die auf mit einer 1%igen Lösung von Na Cl O_4 befeuchteten Leinwand gebracht waren, sich zu ganz kleinen Keimlingen entwickelt hatten, von denen weder Stengel noch Wurzel länger als 1—$1^1/_2$ cm. waren.»

Bei diesen, mit 1 un $^1/_2$ %igen Perchloratlösungen behandelten Keimlingen hat Verf. nach 5 Tagen folgendes beobachtet: «Die Wurzeln waren kurz, hatten wenig Haarwurzeln und zeigten eine gelblich braune Farbe; viele von den Stengeln hatten sich gekrümmt, einige waren aufgerollt und andere waren gerunzelt».

Sj. führte auch Keimversuche mit einer $^1/_2$%igen Natronsalpeterlösung aus und beobachtete zwischen diesen und denen in reinem Wasser entwickelten Keimlingen keinen Unterschied. Keime, welche mit einer 1%igen Natronsalpeterlösung behandelt waren, erlitten eine Verzögerung ihres Wachstums, aber diese Verzögerung war viel geringer als die, welche mit K Cl O_4-Lösungen wahrzunehmen war und ausserdem fehlten die charakteristischen Merkmale, welche bei der mit den letzteren Lösungen behandelten Pflanzen vorhanden waren.

«Sehr interessant waren die Versuche mit Keimlingen, die, nachdem sie sich während 4 Tagen normal in Wasser emtwickelt hatten, mi-Perchloratlösungen behandelt wurden. Nach 4 Tagen wurden nämlich die Stückchen Leinwand, auf denen die Keimlinge wuchsen, mit Filtrierpapier an der unteren Seite, so gut, wie dies ohne Beschädigung der Wurzeln möglich war, getroknet und es wurden einige ccm. von einer $^1/_2$ % igen Lösung von Perchlorat (Natrium-oder Kaliumperchlorat) zugegeben. Bei den Kontrollversuchen, bei denen die Leinwand auch mit

Filtrierpapier getrocknet worden war, wurde nur destilliertes Wasser zugesetzt. Die Teller wurden in diffusem Tageslichte aufgestellt und das verdampfte Wasser, wie bei allen anderen Versuchen, durch destilliertes ersetzt. Die Länge der Stengel war an dem Tage, wo die Salzlösungen zugesetzt wurden ca. 4 cm. Nach einigen Tagen war die den mit Wasser behandelten Keimlingen ungefähr 15 cm. Die Keimlinge im Perchlorat waren dagegen kaum gewachsen. Eine grössere Länge als 6 cm. erreichten die Stengel in keinem Falle. Bei einigen Keimlingen zeigte sich eine ganz annormale Entwickelung, die darin bestand, dass die Stengel nicht in die Höhe wuchsen, sondern sich krünmmten. Die Keimscheide wurde seitlich durchbrochen und dieser, durch die Keimscheide gebrochene Teil des Stengels bog sich kreisförmig. Es machte den Eindruck als ob die Keimscheide die Stengel verhinderte in die Höhe zu wachsen und der wachsende Stengel dadurch gezwungen war mittelst Durchbrechens der Keimscheide einen Ausweg zu finden».

Sjollema stellte ferner Vegetationsversuche in Töpfen mit Gartenerde (ca 3 kg.) und Erde an, welche aus der Nähe der vergifteten Felder genommen war. Nachdem die Roggenpflanzen (12 für jeden Topf) 1 und 2 Monate sich normal entwickelt hatten, wurden folgende Zusätze pro Topf gegeben:

$KClO_4$	0,500	0,100	0,050
$NaClO_4$	—	0,100	0,050
0,500 $NaNO_3$ + $KClO_4$:	0,050	0,025	0,0125

$NaNO_3$ (rein) 2 g.

von unreinen Salpetersorten je 0.500.

Die Pflanzen, welchen 0,500 $KClO_4$ zugegeben wurde, waren schon nach einer Woche sehr stark beschädigt und gingen schnell zu Grunde. Die charakteristischen Merkmale der Perchloratvergiftung waren zu sehen sowohl bei den Töpfen mit $KClO_4$, $NaClO_4$, $NaNO_3$ + $KClO_4$ (ausser dem mit 0.0125), wie auch bei denen, welchen unreinen Chilisalpeter zugegeben wurde.

«Wenn auch gewöhnlich nicht alle Pflanzen eines Topfes das Kriechen und das Biegen in den Gelenken der Stengel zeigten, so war doch bei allen eine Verzögerung des Wachstums und ein Gelbwerden der Blätter zu beobachten. Sie sahen nach einiger Zeit sehr verkümmert aus und vertrockneten in vielen Fällen. Die unnormale Beschaffenheit war, ausgenommen in den Töpfen mit 0.5 g. Kaliumperchlorat, erst nach 2—3 Wochen deutlich wahrzunehmen. Ein Unterschied in der Wirkung des Natrium- und Kaliumperchlorats konnte nicht beobachtet werden. In den Töpfen mit Gartenerde war die Wirkung der Salze dieselbe wie in denen mit dem Mischboden (Sand und Moor). Die Pflanzen der Kontrollversuche entwickelten sich in allen Fällen normal. Die Pflanzen in den Töpfen mit $2._{00}$ g. Natriumnitrat zeigten nur in den ersten Tagen ein etwas verzöger-

tes Wachstum; die Blätter waren ein wenig schlaff, wurden jedoch nicht gelb. Diese Pflanzen sahen nach einigen Wochen wieder vollkommen normal aus. Die Versuche, mit der sehr grossen Quantität Na NO_3 wurden angestellt, weil von anderer Seite die Meinung geäussert worden ist, dass eine zu grosse Konzentration der Salpeterlösung als Ursache der in Rede stehenden schädlichen Wirkung aufzufassen sei. Die Erde wurde bei diesen Versuchen mit Na NO_3 absichtlich möglichst trocken gehalten.»

Diese Versuche sollten nicht quantitativ die giftige Wirkung des Perchlorats bestimmen; die oben gemachten Beobachtungen beziehen sich vielmehr auf ziemlich grosse Quantitäten von K Cl O_4, welche auf ha. umgerechnet, einen Gehalt von 5—6% Perchlorat für eine Düngung von 200 kg. geben. Sjollema spricht sich aber ausdrücklich aus (1), dass er aus seinen Versuchen die Ueberzeugung hat, dass auch kleinere Mengen Perchlorat schon einen schädlichen Einfluss haben können, aber er bestimmte nicht quantitativ, wie gross der Perchloratgehalt sein muss, um giftig zu wirken. Damals äusserte er nur die Vermutung, dass vielleicht auch ein Gehalt von 0 5% K Cl O_4 schädlich sein kann. Durch spätere Versuche ist diese Vermutung von Sjollema nicht bestätigt.

Veranlasst durch die Beobachtungen von Stutzer und Sjollema prüft Professor *Wagner* diese Frage (2). Aus einigen Feldversuchen mit einem Salpeter von $^1/_2$% Perchloratgehalt ist keine Schädigung zu sehen. Wagner hat auch die Landwirte, welche mit Salpeter von 1% und mehr Perchlorat gedüngt hatten, gefragt, ob etwa eine Schädigung der angebauten Pflanzen aufgetreten wäre und die Antworten waren negativ, auch von jenen, welche mit einem Salpeter von 1.65% Perchlorat gedüngt hatten.

Sjollema antwortet, (3) dass er Roggenfelder gesehen hat, welche mit 150—200 kg. Chilisalpeter von 1.4% Perchlorat gedüngt waren. Diese Felder waren sehr erkrankt und die gelieferte Ernte ganz traurig. Sjollema berichtet noch über andere Versuche auf Roggen von A. de Caluwé, nach welchem auf einer Parzelle von 2 m. mit 52.5 g. (250 kg. p. ha) Chilisalpeter mit ca. 1% Perchlorat schon eine Beschädigung der Pflanzen wahrzunehmen war.

So stand die Frage anfangs April 1897 als Geheimrat *Maercker* uns beauftragte, die Wirkung des Perchlorats weiter zu prüfen.

Im Monat Mai sandte ein Landwirt an die Versuchsstation Halle eine Chilialsalpeterprobe zum Analysieren mit der Bemerkung, dass die mit diesem Salpeter gedüngten Felder eigentümliche Erscheinungen zeigten und die angebauten Pflanzen stark beschädigt seien. Die Analyse dieses Salpeters gab als chemische Zusammensetzung folgende:

(1) Deutsche Landwirtschaftliche Presse No. 22, 20 März 1897 S. 195.
(2) » » » » 18, 1897.
(3) » » » » 22, 20 März 1897.

6.20 % H_2O
81.72 » $NaNO_2$
3.53 » KNO_3
1.99 » KCl
5.48 » $KClO_4$

Geheimrat Maercker hat die Felder besichtigt und berichtet über das Aussehen der vergifteten Pflanzen folgendermassen (1):

« *Gerste.* Dieselbe hatte 3/4 Ctr. Chilisalpeter und 3/4 Ctr. Superphosphat für den Morgen, bei der Bestellung Anfang April, erhalten. Die Pflanzen standen sehr ungleichmässig, man konnte sehen, dass der Salpeter nicht in fein gemahlenem Zustande ausgestreut war; auf einigen Stellen waren die Pflanzen ganz vergangen, auf anderen waren sie sehr zurüchgeblieben und zum Teil im Absterben begriffen. Daneben fanden sich auch, offenbar wo weniger oder kein Chilisalpeter hingekommen war, noch viel gesunde Pflanzen. Der Boden war ein humoser Lehmboden des alten Frose'schen See's.

« *Roggen.* Schwerer, kalter Kalkverwitterungsboden. Der Roggen hatte im Frühjahr in der zweiten Hälfte des April 3/4 Ctr. Chilisalpeter für den Morgen erhalten, der Stand war ein ausserordentlich schlechter; gesunde Pflanzen waren überhaupt nicht vorhanden, die meisten ganz verkümmert. Das ungleichmässige Ausstreuen des Salpeters konnte man auch wieder genau beobachten. aber ganz unbeschädigt war kaum eine einzige Pflanze durchgekommen.

« *Gerste* auf schwerem kalten Kalkverwitterungsboden. Sorte: Mansfelder Landgerste. Düngung 3/4 Ctr. Salpeter und 3/4 Ctr. Ammoniaksuperphosphat 9 + 9 für den Morgen, Mitte April bei der Bestellung. Die Gerste war in ihrer Entwickelung ebenfalls wesentlich geschädigt. Besonders charakteristisch war, dass an den Grenzreihen, wohin der betreffende Landwirt, um seinen Salpeter nicht dem einem Anderen gehörenden Nachbaracker zu Gute kommen zu lassen, keinen Salpeter gestreut hatte, der Stand der Pflanzen ein charakteristisch guter war.

« *Weizen.* Derselbe hatte 90 Pfd. bis 1 Ctr. Salpeter für den Morgen erhalten und zeigte auch eine deutliche Schädigung. Gerade die Kräuselung auf der Blattoberfläche und die schraubenförmige Drehung der Blätter trat hier auch hervor. Die Sorte des Weizens war Square head, der Boden ein humoser Lehmboden.

« *Zuckerrüben.* Diese hatten 2 Ctr. Chilisalpeter für den Morgen erhalten, waren gut aufgegangen und zeigten vorläufig keine Krankheitserscheinungen».

Wir haben mehrere gesunde und in verschiedenen Graden beschädigte Pflanzen gemessen und die mittleren Resultate waren folgende:

(1) Ill. Landw. Zeitung 1897. No. 46. S. 388.

	Halmlänge	Internodienabstände			Blattlänge
Gesunde Roggen-Pflanzen	39mm.	73mm.	136mm.	276mm.	184mm.
Schwach beschädigte »	208	31	50	93	102
Stark » »	93	Abstände nicht zumessen			190—20
Gesunde Gerstenpflanzen	250	»	»	»	—
Stark beschädigte »	40—100	»	»	»	—
» » Weizenpflanzen	110	»	»	»	—

Tafel I ist die Reproduktion einer photographischen Aufnahme von beschädigten [(2. 3. 4), 1 ist gesunde Pflanze (R.)] Pflanzen, welche alle von Dr. Steffeck und Schumann, Botaniker in der Versuchsstation Halle, beschriebene Merkmale sehen lassen.

Die Merkmale der Perchloratvergiftung (1). «Charakteristisch für eine Perchloratvergiftung bei Pflanzen ist stets eine Kräuselung des Blattes (Taf. I, 4, die 2 Blätter in der Mitte). Ferner sind an den eben hergeschobenen Blättern, wenigstens bei Cerealien, Drehungen wahrnehmbar, (Tafel I, 2. 3), welche bei späterer Entwickelung so stark hervortreten, dass jedes einzelne neu gebildete Blatt 4—5 Mal um seine Achse gedreht ist, so dass Blätter auftreten, welche eine vollständige Schraubenform besitzen. (Tafel I, 2). Am stärksten ist dies jedes Mal bei den Herzblättern der Fall, die so gekrümmt und gedreht sind, dass sie nie mit der Spitze aus der Blattscheide kommen, sondern total gekrümmt, mit dem Vegetationspunkt nach unten gebogen, versuchen, die Blattscheide zu verlassen. Vielfach kommen herbei Verwachsungen von Blattflächen vor, welche das kümmerliche Aussehen der Pflanzen vergrössern helfen. Derartige Blätter sehen wie in einander gefaltet aus und kommen nicht zu einer weiteren Entwickelung. Die stark vergifteten Cerealien waren kaum 15 cm. hoch und bildeten eine kurze, auf der Blattscheide nur zur Hälfte herausragende oder in die schraubenförmigen Windungen der Blätter eingewickelte Aehre (Tafel I, 3, 4). Endlich scheinen eigenartige Verdrehungen der Stengelteile auch für solche Fälle charakteristisch zu sein.—Zu erklären sind alle diese Erscheinungen durch eine gesteigerte Turgescenz, welche das Perchlorat bei den Pflanzen hervorzurufen scheint».

* * *

Veranlasst durch die Untersuchungen von Sjollema, Stutzer und Maercker, haben Gerlach und Jungner Keim- und Vegetationsversuche mit Perchlorat ausgeführt (2) und zwar mit Getreidearten, Senf und Zuckerrüben. Die Samen wurden in verschiedenen Kaliperchloratlösungen von einer Konzentration bis 0.54% 6 Stunden lang eingequollen, auf Keimteller gebracht und der Keimung überlassen. Eine Störung der Keimungsenergie, wie

(1) Jahrbuch der agric. chem. Versuchsstation Halle 1897 S. 92.

(2) Landw. Centralblatt für Posen, reprod. auch in dem Saaten-, Dünger- und Futtermittelmarkt, 1898. No. 3. 4. 6.

auch der Keimfähigkeit trat nicht ein, ausser bei Zuckerrübenknäulen, bei denen eine Verminderung der Keimfähigkeit festzustellen war, aber die Depression war sehr gering. — Für die Vegetationsversuche wurden je 10 Körner von Roggen und Weizen in reinem, oder wenig Perchlorat enthaltendem Wasser 12 Stunden lang eingequollen und in Vegetationsgefässe, welche gedüngt und regelmässig begossen wurden, verpflanzt. Die grössere Anzahl der Gefässe erhielt einige Tage nach dem Aufgehen der Pflanzen verschiedene Lösungen, in welchen 6.8 mg.—67.5 m. gelöst wurden. Schon nach einigen Tagen waren die Vergiftungsmerkmale zu sehen. Die Zahl der erkrankten Pflanzen war bei Zuführung von 7.5 mg. Perchlorat, für Roggen 5 von 14, für Weizen 6 von 15. Die von Verfassern gegebene Beschreibung stimmt sehr gut mit denen seiner Vorgänger überein. Infolge der Vergiftung sind die Pflanzen in ihrem Wachstum sehr zurückgeblieben. Das durchschnittliche Wachstum der Weizenpflanzen war in den Gefässen von 8—9 Tagen innerhalb 22 Stunden ohne Perchlorat: 18.9 mm., mit 7.5 mg. K Cl O_4: 17.5 m., mit 14.9—74 mg., 50—0.2 mm. und infolgedessen wurde die durchschnittliche Länge der Pflanzen am 14. Tage

ohne K Cl O_4	15.5 cm.
7.5 mg.	7.5 »
14.9	6.5 »
22.3	6.6 »
37.2	5.5 »
52.0	5.5 »
74.3	5.5 »

Nach der Meinung der Verfasser zeigte sich der Hafer am unempfindlichsten von allen Getreidearten. Der weisse Senf und die Zuckerrüben sind noch unempfindlicher. — Versuche mit Zuckerrüben in Vegetationsgefässen gaben folgende Resultate:

K Cl O_4		geerntete Rüben, g.	Zuckergehalt der Rüben %	Ertrag ohne K Cl O_5=100 gesetzt	
pro Gefäss mg.	pro ha. kg.			Rüben	Zucker
0	0	1087	15.9	100	100
6.8	4	1028	15.8	95	94
20.3	12	998	15.6	92	90
33.8	20	963	16.2	86	90
47.2	28	891	16.6	82	84
60.8	36	988	16.1	91	92

Es wurden auch Versuche mit Gerste, Hafer und Senf angestellt in der Weise, dass den Töpfen verschiedene Perchlortlösungen am 3-ten und 8-ten Tage nach dem Aufgehen der Pflanzen zugesetzt wurden; wegen der vorgerückten Jahreszeit gelangten sie jedoch nicht zur Reife und man begnügte sich die abgeerntete organische Substanz als Trockensubstanz zu bestimmen. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

$KClO_4$		Gerste		Hafer		Senf	
pro Gefäss mg.	pro ha kg.	Geerntete Trocken-substanz g.	Ertrag ohne $KClO_4$ = 100 gesetzt	Geerntete Trocken-substanz g.	Ertrag ohne $KClO_4$ = 100 gesetzt	Geerntete Trocken-substanz g.	Ertrag ohne $KClO_4$ = 100 gesetzt
0	0	37.0	100	62.3	100	33.6	100
6.8	4	35.3	96	—	—	32.8	94
20.0	12	28.2	76	68.6	110	31.9	92
34.0	20	19.7	53	67.7	99	31.3	90

Aus ihren Versuchen ziehen die Verfasser folgende Schlüsse:

«Junge Gersten-, Roggen- und Weizenpflanzen, welche unter Zuführung der erforderlichen Nährsalze und Wassermenge erzogen werden, erkranken und liefern niedrigere Erträge, wenn 20 mg. Kaliumperchlorat pro Gefäss, entsprechend *12 kg.* pro ha. zugeführt werden. Auf freiem Felde, wo Nährstoffmangel und zeitweise Trockenheit eintreten kann, genügen nach den Maercker'schen Beobachtungen schon 8 kg. dieses Salzes, um eine schädliche Wirkung hervorzurufen. Hafer und Senf vertragen unter sonst günstigen Wachstumsbedingungen bis 20 kg. Kaliumperchlorat pro ha. Es ist jedoch nicht unmöglich, dass bei Nährstoff- und Wassermangel schon geringere Mengen des Salzes schädlich wirken. Junge Zuckerrüben vertragen 36 kg. pro ha. und scheinen selbst unter nicht so günstigen Verhältnissen noch durch 20 kg. desselben in ihrer Entwickelung nicht gestört zu werden».

In letzter Zeit ist wiederum ein Fall von Perchloratvergiftung bei Roggen beobachtet worden (1).

Am 29. Mai d. J. erhielt die Versuchsstation Halle eine Probe von Roggenpflanzen, welche auf *Sandboden* gewachsen, die charakteristischen Vergiftungsmerkmale sehr deutlich zeigten. Von ungefähr 400 Morgen waren 100 Morgen sehr beschädigt. Es waren 2 Mal je $^1/_8$ Ctr. pro Morgen gegeben worden. Der Landwirt hatte den Salpeter nicht auf Perchlorat untersuchen lassen. Die nachher gemachte Analyse der betreffenden 4 Salpeterproben ergab 1.57, 0.87, 0.60, 1.57 % Perchlorat.

(1) M. Maercker, «Wiederum ein Fall von Perchloratvergiftung». Ill. Landw. Ztg. No. 50. 29. Juni 1898.

KAPITEL II.

Der Perchloratgehalt des Chilisalpeters und die analitischen Methoden zur Bestimmung desselben.

Sjollema war nicht der erste Chemiker, welcher das Vorhandensein von Perchlorat im Chilisalpeter nachgewiesen hat. — Am 4. April 1894 veröffentlichte *H. Helligh* in der Chemikerzeitung No. 27, S. 485 einen «Beitrag zur Prüfung der Kalisalpeter», in welchem er in verschiedenen und auch solche als «chemisch rein» bezeichneten Kalisalpeterproben das Vorhandensein von Chlorverbindungen nachweist, welche weder Chlorsalze, noch chlorsaure Salze sein können. Verf. wollte einen Kalisalpeter, welcher nur Spuren von Chlor enthielt, analysiren und deswegen verpuffte er eine Probe desselben in einer Platinschale mit Zucker. Der wässerige Auszug, nach Säuerung mit Salpetersäure, gab mit einer Silbernitratlösung einen Niederschlag, welcher alle Eigenschaften des Chlorsilbers besass. «Wurde der Salpeter für sich in einer Platinschale bei kleiner Flamme einige Minuten lang geschmolzen, so erzeugte Silbernitrat in der mit Salpetersäure angesäuerten wässrigen Lösung der Schmelze keinen Niederschlag. Bei länger fortgesetztem und stärkerem Erhitzen des Salpeters trat nach der üblichen Behandlungsweise eine deutliche Reaktion auf Chlor ein». Die Chlorreaktion war noch stärker, wenn der betreffende Salpeter mit etwas Pyrolusit gemischt wurde. Zu einer weiteren Prüfung hat Verfasser ausschliesslich Schwefelsäure und Pyrolusit, welche absolut chlorfrei waren angewendet.

«In einer Platinschale wurden 10 g. des betreffenden Salpeters und 0.5 g. gepulverten Pyrolusits bei starker Flamme so lange erhitzt, bis die Schmelze vollständig grün geworden war. Die Schmelze wurde dann in 50 ccm. destilliertem Wasser gelöst, die erkaltete Lösung mit ca. 20 ccm. verdünnter Schwefelsäure versetzt, einige Minuten stehen gelassen und durch einen gut mit verdünnter Schwefelsäure ausgewachsenen Filter filtriert.» Das Filtrat zeigte, mit Silbernitratlösung versetzt, eine milchigweisse Trübung. Bei allen vom Verfasser untersuchten 20 Salpeterproben trat die Chlorreaktion deutlich hervor, allerdings in verschiedenen Stärken. In manchen Proben war nur eine starke Trübung, bei anderen schied sich ein käsiger Niederschlag aus. Dieser Niederschlag zeigte sich als aus Chlorsilber bestehend. «Er löste sich mit Leichtigkeit in Ammoniak und wurde aus der Lösung beim Ansäuern wieder ausgeschieden; am Lichte wurde er zuerst violett und dann schwarz. Beim Erhitzen des getrockneten Niederschlages schmolz er zusammen. Die Schmelze wurde mit Zink und verdünnter Schwefelsäure reduziert und die abgegossene Flüssigkeit mit Silbernitratlösung versetzt; es trat wieder die charakteristische Fällung von Chlorsilber ein. Mit Phosphorsalz und Kupferoxyd geglüht, gab der Silber-

niederschlag ebenfalls die charakteristische Flammenfärbung für Chlor. Aus diesen Vesuchen kann man schliessen, dass in dem Salpeter eine Chlorverbindung enthalten ist, die in ursprünglicher Form mit Silbernitrat keinen Niederschlag bildet. Alle organischen Chlorverbindungen sind ausgeschlossen, da dieselben durch stärkeres Erhitzen des Salpeters zerstört werden müssen und die volle Chlorreaktion dann sowie in der mit Pyrolusit behandelten Salpeterprobe auftreten würde.» Um zu beweisen, dass das gefundene Chlor nicht von Chlorate herrührt, hat Verf. vergleichende Versuche ausgeführt. Man weiss, dass die konzentrierte Schwefelsäure in Gegenwart von Chlorat sich gelb färbt; 1 g. Salpeter mit 0.1% Chlorat färbt die Schwefelsäure (3 ccm.) stark gelb. Die gelbe Farbe ist noch zu bemerken, wenn der Chloratgehalt nur 0.01% beträgt. 1 g. von der untersuchten Salpeterprobe in 3 ccm. Schwefelsäure ruft aber keine Färbung hervor. — Der am stärksten verunreinigte Salpeter liess einen Perchloratgehalt bis 0.25% erkennen.

Kurz nachher veröffentlichte *C. Haeussermann*, (Chemikerzeitung 8. August 1894. No. 68, 1. 1206) eine Notiz «über den Gehalt der Salpeter an Perchlorat», in welcher er berichtet, dass er veranlasst von der Hellig'schen Mitteilung, Proben von *reinen*, zur Schwarzpulverfabrikation bestimmten Kalisalpetern untersucht und ausnahmslos perchlorathaltig gefunden hat.

»Die Proben enthielten nur Spuren von Chlorid und entsprachen im übrigen den Anforderungen des Arzneibuches für das Deutsche Reich. Die Abwesenheit von Chlorat geht daraus hervor, dass die Lösung nach dem Kochen mit verkupferter Zinkfolie keine stärkere Trübung mit Silbernitrat zeigte als vor dieser Behandlung: auch lieferte der Salpeter beim Erhitzen mit überschüssiger Schwefelsäure auf ca. 100° eine beinahe *chlorfreie* Salpetersäure. Selbst die bei etwas höherer Temperatur abdestillierende Salpetersäure war nur sehr schwach chlorhaltend, dagegen ging gegen das Ende der Destillation eine Säure über, in welcher, nach dem Verdünnen mit Wasser, Silbernitrat einen dicken Niederschlag von Chlorsilber hervorrief. Da Perchlorate von Schwefelsäure erst über 100° zersetzt werden, während Chlorate schon unter 100° zerfallen, so kann ein Zweifel an der Richtigkeit der von *Helligh* ausgesprochenen Vermutung, dass die von ihm untersuchten Salpeter Perchlorat enthalten, nicht länger bestehen.

«Was die Frage anbelangt, in welcher Weise das Perchlorat in den Salpeter gelangt, so ist dieselbe dahin zu beantworten, *dass der zur Herstellung des Conversionssalpeters dienende Chilisalpeter bereits Perchlorat enthält.*

.... Die Gegenwart von Perchlorat in dem gewöhnlichen 0.5—1.5% Chlornatrium enthaltenden Chilisalpeter ist die Ursache, dass beim Destillieren mit Schwefelsäure zuletzt übergehenden Salpetersäurepartien die *chlorreichsten* sind».

Verf. schliesst seine Notiz, mit der Bemerkung, «dass bei der Analyse

des Chilisalpeters in Zukunft der Gehalt an Perchlorat berücksichtigt werden muss und es dürfte sich die Differenzmethode auf die Dauer nicht mehr aufrecht erhalten lassen.»

Diese Notizen wurden aber ausser Acht gelassen, bis Ende 1896 Sjollema seine Arbeit (1) publizierte. Die Perchlorate, sei es als K-, sei es als Na-Salze sind die Ursache einer oft beobachteten schädlichen Wirkung des Chilisalpeters. Sj. machte die vollständige Analyse eines solchen Salpeters und bemerkte, dass einige Prozente als unbestimmbar übrig blieben. Er suchte nun nach anderen, im Chilisalpeter sonst nicht vorkommenden Verbindungen und fand so, dass durch Glühen stetig eine Zunahme des Chlorgehalts des betreffenden Chilisalpeters stattfand. Man könnte an die Anwesenheit von chlorsauren Salzen denken, aber die chemische Analyse liess keine beachtenswerte Mengen von diesen letzteren nachweisen. So war man der Vermutung nahe, dass die Uebernahme des Chlorgehalts aus Perchloraten herrühre.

Um die Anwesenheit des Perchlorats nachzuweisen, wurden 20 g. Chilisalpeter in 20 ccm. Wasser gelösst und unter Abkühlen 15 ccm. konzentrierte Schwefelsäure zugegeben. Die Salpetersäure wurde durch Zuleitung eines H_2 S- Stromes reduziert und die Lösung von dem abgeschiedenen Schwefel abfiltriert. Durch Zusatz einer Lösung von Rubidiumchlorid oder auch Kaliumacetat entsteht ein krystallinischer Niederschlag von Rubidium-resp. Kaliumperchlorat, welcher, nach sorgfältigem Auswaschen mit verdünntem Alkohol, mit Natriumnitrat oder carbonat gemischt und auf Platinblech geglüht, lässt in seiner mit HNO_3 eingesäuerten wässerigen Lösung die Gegenwart von Chlorid nachweisen. Statt dieser Methode kann man auch durch fractionierte Destillation eines mit Schwefelsäure zersetzten Chilisalpeters das Vorhandensein von Ueberchlorsäure nachweisen. Am Ende der Destillation wird die Farbe der siedenden Flüssigkeit gelb und es tritt der Geruch nach Chloroxyden, infolge der Zersetzung der Ueberchorsäure, sehr stark auf. Im Destillate kann die Ueberchlorsäure direkt mit Rubidiumchlorid niedergeschlagen werden.

Um das Perchlorat quantitativ zu bestimmen, wurden 10 g. Chilisalpeter in einer Platinschale bei Dunkelrothitze geglüht. Das Perchlorat zersetzt sich unter Bildung von Chloride. Man titriert das Chlor nach *Volhard* in ungeglühtem Salpeter und nach dem Glühen und die Differenz giebt die Chlormenge, welche aus Perchlorat entstanden ist. Um bei Glühen Verlusten durch Spritzen vorzubeugen, hängt man über die Platinschale auf einer Entfernung von ca. $^1/_2$ cm. einen Platindekel. Der geschmolzene Chilisalpeter hat die Tendenz an den Rändern der Schale emporzukriechen. Verf. empfiehlt von besonderer Platinschale in der Form eines Erlen-

(1) Chemikerzeitung 1896, 16 Dez No .101, S. 1002.

meyer'schen Kolbens Gebrauch zu machen (1). Die zu analysierende Chilisalpeterprobe muss homogen sein. Sj. empfielt 100 g. in 500 ccm. Wasser aufzulösen und dann aliquote Teile zu nehmen, weil das Perchlorat im Chilisalpeter nicht gleichmässig verteilt ist. Das Glühen muss 2 Stunden über einem guten Teclubrenner dauern. — Man weiss, dass sich das Perchlorat für sich beim Erhitzen in Chlorid und freies Chlor zersetzt. Nennenswerte Chlorverluste sind aber nicht zu befürchten, weil die Verflüchtigung des Chlors durch Anwesenheit von Natriumnitrat oder carbonat verhindert wird, Man hat sich folgenderweise versichert, dass dies der Fall ist: 300 mg. Kaliperchlorat wurden mit 1 und 10 g. Na NO_3 geglüht und das Chlor titriert. Man hat als Perchlorat wiedergefunden: 293.6, 285.3. 293.6, 296.4 mg.

Nachdem Sj. seine Beobachtungen publiziert hat, wurden mehrere Metoden für die Perchloratbestimmung vorgeschlagen. So Dr. *Erck* (Chemiker Ztg. 1897, No. 1, S. 10) sagt, dass sowohl eine qualitative, wie auch eine quantitative Bestimmung des Perchlorats gut geht, wenn man folgendermassen operiert: «Man löse 10 g. Salpeter von ca. 0.3 % Chlornatrium in 80 ccm. Wasser, zersetze mit 7 ccm. H NO_3 von 1.4 spez. Gewicht, erwärme, setze dann 8 ccm. Spiritus 92° Tr. hinzu und koche einige Zeit (5 Minuten). Unter Entwickelung von salpetrigen und aldehydartig riechenden Dämpfen wird so alles Chlor der vorhandenen Chloride und der in der Regel nur spurenweise vorhandenen Chlorate verflüchtigt und eine Probe mit Silbernitrat wird keine Reaktion mehr geben. Man übersättige nun mit chlorfreiem Natriumcarbonat bezw.-bicarbonat, spüle den Inhalt aus der benutzten Porzellanschale in eine Platinschale, dampfe über freiem Feuer zur Trockne und glühe». Man titriert das aus Perchlorat entstandene Chlor wie gewöhnlich.

F. Winteler, (Chemikerzeitung 1897 No. 10, S. 75) ist der Meinung, um irgend welchen Cblorverlusten vorzubeugen, 10 g. von dem betr. Salpeter mit rauchender Salpetersäure in zugeschmolzenen Glasröhren bei einer Temperatur über 200° zu erwärmen. Die Ueberchlorsäure und deren bei einer so hohen Temperatur entstandenen Zersetzungsprodukte sind durch rauchende Salpetersäure quantitativ reduziert. — Diese Methode ist aber verhältnismässig kostspielig und zu umständlich, um für laufende Analysen in Versuchsstationen angewendet werden zu können.

Bei manchen Chilisalpeterproben haben wir die Gegenwart von Chlorsäuresalzen nicht nur in Spuren konstatiert. Dasselbe ist auch in der Versuchsstation Pommritz beobachtet worden. — Um auch das Chlor von

(1) Sj. ist der Meinung, dass die so entstandenen Verluste zu gering sind, mu einen bedeutenden Einfluss auf die analytischen Resultate zu haben. Nach unseren Erfahrugen in der agric. chem. Vers. Stat. Halle, können wir diese Meinung vollständig bestätigen.

Chlorate zu entfernen, haben wir die von Erck vorgeschlagene Methode benutzt. In der agric. chem. Versuchsstation Halle verfährt man wie folgt: 25 g. von der gut durchgemischten, zum Analysieren eingesandten Chilisalpeterprobe werden in ca. 80 ccm. Wasser gelöst, mit 20 ccm. konz. H NO_3 und 20 ccm. Alkohol gemischt und gekocht. Man kocht so lange bis keine roten Dämpfe sich entwickeln (10—15 Minuten), lässt etwas erkalten, setzt noch 20 ccm. Alkohol hinzu, kocht so lange bis das Volum der Lösung etwa zur Hälfte reduziert ist, dann neutralisiert man mit einem Ueberschuss von Na CO_3, spült dasselbe in eine Platinschale und dampft auf dem Wasserbade bis zum Trocknen ein. Der Rückstand wird auf freier Gasflamme (dunkelrot) geschmolzen. Man titriert das Chlor nach der bekannten Methode. In der hiesigen Station titriert man mit Ag NO_3-Lösung und Kalichromat als Indikator. Die in dieser Weise erhaltenen Resultate sind gut übereinstimmend. Wir haben künstlich hergestellte Chilisalpeter in dieser Weise analysiert und die Unterschiede zwischen den gefundenen und angewendeten Perchloratmengen waren nicht gross. Es wurden Chilisalpeter mit einem Perchloratgehalt von 0,5, 1,0 und 2% künstlich hergestellt; die gefundenen Perchloratmengen waren:

0,54, 0,98, 2,07%

Die Methode ist nicht umständlich; man kann binnen 24 Stunden 20 Analysen sehr gut durchführen.

In anderen Versuchs-Stationen (Pommritz) bestimmt man auch den Chloratgehalt des Salpeters, wenn er in grösseren Quantitäten vorhanden ist. In Pommritz verfährt man folgendermassen: (1)

«Unter Zugrundelegung der Tatsachen, das Chlorate und Perchlorate durch einstündiges Erhitzen bei schwacher Rotglut in Chloride verwandellt werden, dass ferner durch nascierenden Wasserstof aus Zinkstaub und Essigsäure Chlorate leicht zu Chlorid reduciert, Perchlorate dagegen absolut nicht verändert werden, verfahren wir so:

1) Chilisalpeter eine Stunde geglüht, die Lösung titriert mit Silbernitratlösung giebt Summe in Form von Chlorid, Chlorat und Perchlorat vorhandenen Chlors.

2) 5 g. Chilisalpeter mit 10 g. chlorfreiem Zinkstaub, 100 ccm. Wasser und 1 ccm. Essigsäure 1 Stunde ganz schwach gekocht; ein aliquoter Teil des Filtrats nach dem Neutralisieren titriert, giebt Cl. in Form von Chlorid und Chlorat.

3) Ein Chilisalpeter direct titriert, giebt Chlorgehalt in Form von Chlorid.

Aus den so erhaltenen 3 Zahlen, werden dann die Gehalte an Perchlorat und Chlorat berechnet.»

Diese Methode ist etwas umständlicher, weil es schwer ist, chlorfreien

(1) Privatmitteilung.

Zinkstaub zu finden und manchmal der Chlorgehalt des Zinkstaubes sehr beträchtlich ist.

Neuerdings hat man andere, scheinbar günstige Veränderungen der ursprünglichen Bestimmungsmethoden durch Reduktion in der Hitze vorgeschlagen. So nach *O. Förster*, (Chemikerztg. No. 36, 1898. S. 355.) «10 g. des zu untersuchenden Salpeters werden mit 10 g. chlorfreiem entwässertem Natriumcarbonat gemischt, oder wenn der Salpeter aus der Lösung abgedampft wurde, damit überschichtet, in bedeckter Platinschale oder geräumigem Porzellantiegel über voller Flamme erhitzt, bis die Schmelze sich nicht mehr bläht, sondern dünnflüssig geworden ist und nur noch kleine Blasen wirft, was eine Zeit von höchstens 10 Minuten erfordert. Die Schmelze zieht sich hierbei nicht an den Wandungen der Gefässe empor und lässt sich nach dem Erkalten leicht ablösen. Nach Lösen der Schmelze in überschüssiger Salpetersäure wird das gesammte Chlor nach einer der üblichen Methoden bestimmt. Die Resultate lassen an Genaugkeit nichts zu wünschen übrig.» So fand F. 99,94% der angewandten Menge wieder. Auch ein Chlorverlust aus Chloride und Chlorat ist nicht zu befürchten. Verfasser hat ein Gemisch von diesen 3 Salzen mit Salpeter gemengt und wurden 99,95% von dem gesammten Chlor gefunden.(1)

Diese günstige Wirkung des Natroncarbonats ist auch von uns beobachtet worden und deshalb neutralisieren wir mit einem Ueberschuss von $Na_2\ CO_3$.

Fr. Freytag, (Der Saaten-, Dünger- und Futtermarkt 1898, No. 20, S. 434) teilt mit, dass im Vereinslaboratorium deutscher Grosshändler in Dünge- und Kraftfuttermitteln von Dr. *A. Schenk* — Hamburg, man seit langer Zeit mit gutem Erfolg folgende Bestimmungsmetode benutzt, auf dieselbe Eigenschaft des $K\ Cl\ O_4$ gestützt unter Erhitzen in $K\ Cl$ überzugehen.

«Der zu untersuchende Salpeter wird im Porzellanmörser fein gepulvert und durch ein Seidesieb getrieben. Hierauf wird in einer Portion (5 oder 10 g.) der Chlorgehalt nach Volhard ermittelt. Eine zweite Portion (ebenfalls 5 oder 10 g.) wird in einem Porzellantiegel, welcher von einer durchlochten Asbestplatte so getragen wird, dass etwa $^2/_3$ des Tiegels über die Platte herausragen, über kleiner Flamme vorsichtig zum Schmelzen erhitzt. Bei aufgelegtem Deckel wird die Flamme jetzt etwas vergrössert, bis eine mässige Sauerstoffentwickelung beginnt; die halbe Flamme eines Bunsenbrenners gewöhnlicher Grösse genügt hierzu bei richtiger Anordnung. Für die ersten Versuche empfiehlt es sich den Tiegel mit einem kleinen Uhrglase zu bedecken, um das Eintreten der Reaktion erkennen und die Flamme darnach regeln zu können. Nach 20 Minuten ist in den meisten Fällen die Sauerstoffentwickelung nur noch äusserst träge. Die Flamme

(1) Deutsche Landw. Presse 1897, No. 18.

wird dann ausgedreht. Nach dem Erkalten des Tiegels werden mit Hilfe eines Platinspatels die an dem Deckel befindliche Kruste und die an den oberen Wandungen des Tiegels haftenden Spritzer vorsichtig losgestossen und in den Tiegel zurückgebracht. Nach abermaligen Erhitzen (etwa 10 Minuten), wobei die Flamme $^2/_3$ der vollen Grösse haben soll, lässt man erkalten und lösst die Schmelze in etwa 300. ccm Wasser auf. Wurde genau nach Vorschrift verfahren, so ist eine Nitritbildung nicht eingetreten. Für alle Fälle empfielt es sich aber, die mit 2—3 ccm. ausgekochter Salpetersäure (spez. Gewicht 1.24) angesäuerte Lösung 10—15 Minuten bei Siedetemperatur zu halten. Nach dem Abkühlen wird das Chlor nach Volhard titriert.» Die Versuchsfehler bei 16 Salpeterproben sind nicht grösser als 0.09% gewesen.

Wie oft kommt nun das Perchlorat im Chilisalpeter vor?

Wagner ist der Meinung (1), dass das Perchlorat genau so wie Sulfate und Chloride eine ganz normale, niemals fehlende Verunreinigung des Chilisalpeters ist. Wir können diese Meinung vollkommen bestätigen (2). Bei unseren zahlreichen Analysen von Chilisalpeter auf Perchlorat, haben wir nur ausnahmsweise Proben (2—3) gefunden, welche nur Spuren von dieser Verunreinigung enthielten, in den meisten Fällen aber waren bestimmbare Mengen vorhanden. Was die Grösse des Prozentgehalts anbetrifft, so ist sie sehr verschieden. In der ersten Zeit als man aufmerksam auf die giftige Wirkung wurde, wurden grössere Mengen von Perchlorat konstatiert. So fand Sjollema in einer Probe 6.79%; die agric. chem. Versuchsstation Halle in einer solchen 5.61%; 4 von den 9 von Sj. analysierten Chilisalpeterproben enthielten 1.86, 3.16, 3.02 und 6.79%. Wagner hat in 20 Proben 0.14—1.5% gefunden, im Mittel 0.75%. Man sieht, dass anfangs viele Salpeterproben beträchtliche Menge Perchlorat enthielten.

In folgender Tabelle haben wir die Resultate von 206 analysierten Chilisalpetern, welche in der Versuchs-Station Halle ausgeführt wurden, zusammengestellt. Diese Proben sind in der Zeit vom 1. April 1897 bis 1, Juni 1898 eingelaufen:

---

(1) Deutsche Landwirtsehaftliche Presse 1897, No. 18.

(2) Ich fand sogar bei 3 als «chemisch rein» bezeichneten Alkalinitraten, nämlich bei einem Natron- und zwei Kalisalpetern, einen Gehalt von 0.06—0.15% Perchlorat.

N %	$NaNO_3$ %	$KClO_4$ %	N %	$NaNO_3$ %	$KClO_4$ %	N %	$NaNO_3$ %	$KClO_4$ %	N %	$NaNO_3$ %	$KClO_4$ %
14.9	90.5	1.33	15.2	92.0	0.75	15.1	91.7	0.85	15.3	92.9	0.48
13.8	83 8	**2.51**	15.2	92.3	0.59	15.0	91.1	0.96	15.0	91.1	1.15
14.9	90.5	1 87	15.4	93.2	0.58	15.0	91.1	0.91	15.0	91.1	0.67
14.9	90.5	**2 15**	15.5	94.1	1.28	15.0	91.1	0.73	15.6	94.4	0.66
13.9	84.4	1.23	14.8	89.6	0.96	15.4	93.2	0.83	15.1	91.7	0.84
14.9	90.5	1.25	15.2	92.3	0.84	15.4	93.5	0.69	14.9	90.5	1.03
13.9	84.7	**5.61**	15.4	93.5	1.01	15.4	93.2	0.82	15.1	91.7	1.17
13.9	84.7	1.09	15.1	91 7	1.00	15.2	92.0	0.68	15.0	91.1	1.13
14 6	88.7	1.04	15.0	91.1	1.08	15.0	91.1	0.86	15.0	91.1	0.88
14.7	89.3	0.90	15.5	94.1	0.76	15.0	91.1	0.94	15.0	91.1	0.94
14 8	89.9	**3.22**	15.1	91.7	0.92	15.1	91.7	0.72	15.1	91.7	0.91
15.4	93.2	1.90	15.0	91.1	1.07	15.3	92.9	0.69	15.0	91.1	0.88
15.4	**93 5**	**1 82**	15.3	92.9	1.01	15.4	93.5	0.75	15.0	91.1	0 98
15.5	93.8	0.40	15.3	92.6	0.93	15.0	91.1	0.69	15.2	92.0	1.10
15.2	92.3	0.28	15.4	93.5	0.94	15.0	91.1	0.78	15.0	91.1	0.87
15.0	91.1	0.55	15.0	91.1	1.15	15.2	92.0	0.82	15.0	91.1	0.86
15.1	92.0	1.50	15.2	92.3	0.87	14.9	90.5	0.93	15.2	92 0	0.99
15.3	92.9	0.55	15.1	91.4	0 89	15.3	92.6	0.73	15.3	92.9	0.61
15.3	92.6	0.40	15.6	94.4	1.01	14.4	87.1	0.86	15.1	91.4	1.35
15.6	94.7	0.27	15.4	93.2	0.99	15.1	91.7	0.72	15.5	94.1	1.11
15.6	94.4	0.38	15.0	91.1	1.16	15.3	92.6	0.63	15.1	91.4	1.25
15.4	93.5	0.74	15.1	91 4	1 03	15.3	92.6	0.42	15.3	92.9	0.45
15.0	91.1	0.98	15.1	91.4	0 96	15.3	92.6	0.76	14.9	90.2	0.61
15.1	91.7	0.51	15.5	93.8	0.70	15.7	95.1	0.55	14.8	89.6	1.02
15.1	91.4	0.83	15.5	93.8	0.74	15.7	95.3	0.60	15.5	94 1	0.75
15.1	91.7	0.45	15.5	93.8	0 98	15.3	92.6	0.77	—	—	**2.5**
15.2	92.3	0.54	15.6	94.5	0.42	—	—	1.74	15.5	94.1	0.49
15.3	92.9	0.44	15.6	94.7	0.57	15.6	94.4	0.77	15.9	96.5	0.36
15.2	92.0	0.58	15.0	91.1	1.63	15.3	92.9	0.69	—	—	0.94
15.2	92.0	0.47	15.5	94.1	0.39	15.2	92.3	0.89	—	—	0.89

N %	$NaNO_3$ %	$KClO_4$ %	N %	$NaNO_3$ %	$KClO_4$ %	N %	$NaNO_3$ %	$KClO_4$ %	N %	$NaNO_3$ %	$KClO_4$ %
15.2	92.0	0.38	15.4	93.5	0.34	15.6	94.7	0.74	15.7	95.0	0.36
15.2	92.3	0.43	15.4	93.5	1.57	15.4	93.5	0.68	15.5	93.8	0.87
15.3	92.6	0.61	15.4	93.2	1.88	15.8	95.6	0.39	15.5	94.1	1.06
15.3	92.9	0.55	15.3	92.9	0.86	15.8	95.9	0.30	14.8	89.9	1.19
15.1	91.4	0.54	15.3	92.6	1.42	15.2	92.3	0.60	15.4	93.2	0.67
15.0	90.8	0.64	15.4	93.5	0.48	15.2	92.0	0.75	15.5	94.1	1.12
15.3	92.9	0.54	15.4	93.5	0.61	15.1	91.7	1.62	15.2	92.0	1.25
15.4	93.2	1.07	15.2	92.0	0.63	15.9	96.3	0.78	15.9	96.5	0.75
15.5	93.8	0.50	15.3	92.9	1.28	15.4	93.5	0.39	—	—	0.82
15.3	92.6	0.62	15.4	93.5	0.66	15.5	94.1	0.31	15.7	95.0	0.84
15.3	93.0	0.77	15.4	93.5	1.29	15.8	89.9	0.66	15.2	92.0	0.63
15.0	91.1	0.71	15.4	93.5	0.59	15.0	91.1	0.58	15.4	93.5	0.93
15.4	93.2	0.52	15.3	92.9	0.64	15.7	95.3	1.41	15.5	94.1	0.79
15.1	91.4	0.56	15.4	93.2	1.28	15.2	92.3	0.37	15.3	92.9	0.67
15.2	92.0	0.85	—	—	0.87	15.3	92.6	0.56	—	—	1.72
15.5	93.8	0.57	15.3	92.9	0.94	15.0	91.1	1.32	15.3	92.6	1.11
15.2	92.0	0.93	15.1	91.7	0.46	15.5	94.1	0.72	15.2	92.3	0.90
15.5	93.8	0.74	15.3	92.6	0.38	15.7	95.0	0.62	15.2	92.3	0.77
15.7	95.4	0.51	15.3	92.6	0.85	15.0	91.1	0.82	—	—	1.84
15.7	95.4	0.90	15.1	94.4	1.53	15.7	92.0	0.42	15.5	93.8	0.74
15.4	93.2	1.37	15.4	93.5	0.39	15.7	95.3	0.53			
15.4	93.5	1.22	15.6	94.7	0.92	15.8	95.6	0.53			

Zahl der Proben: 206.

	Stickstoff %	Salpetersaures Natron %	Kaliperchlorat %
Maximum . . .	15.9	96.5	5.64
Minimum . . .	13.8	83.8	0.27
Mittel	15.25	92.44	0.89

Nach dieser Tabelle fanden sich mit einem Gehalt an Perchlorat von:

5-6%	3-4%	2-3%	1.5-2.0%	1-1.5%	unter 1%
1	1	3	11	39	151 Proben

Die ersten 13 Proben sind sehr reich an Perchlorat; sie sind vor der Publikation der Mitteilung von Maerker (17. Juni, Ill. Landw. Ztg. 1897, No. 46, 47.) eingelaufen. Von da an nahm der Perchloratgehalt sehr stark ab, so dass nur eine einzige Probe mit 2,5% gefunden worden ist. Mit 1.5—2% wurden 8 Proben, mit 1—1,5% 14 Proben gefunden. Wenn man annimmt, dass ein Salpeter mit höchstens 1,5% brauchbar ist, so wurden von den 13 Proben (vom April bis Juni 1897) 7 zu einer Beanstandung Veranlassung gegeben haben, während bei den übrigen 193 für die Zeitperiode Juni 1897 bis Juni 1898, also ein ganzes Jahr nur 9 Proben als unbrauchbar bezeichnet werden können.

Es scheint, dass das Perchlorat nicht homogen dem Salpeter gemengt ist, sondern nesterweise vorkommt; wahrscheinlich sind die letzten aus der Mutterlauge auskrystallisierten Partien die perchloratreichsten. Bei seinen Untersuchungen fand Sj. in 4 verschiedenen Salpeterproben *aus derselben Partie* genommen, folgende Pechloratmengen: 0,94, 1.86, 3.02, 6.79%. Ebenso stammte der in der Versuchs-Station Halle mit 5,64% Perchlorat analysierte Salpeter aus einer Ladung von ca 15000 Dctr. welche den Landwirten dieser Gegend verkauft wurde, ohne dass ein anderer Vergiftungsfall aufgetreten wäre. «Die Landwirte mahlen meistens, wie es in Ordnung ist, was aber in unserem Falle nicht geschah, den Salpeter vor dem Ausstreuen fein und haben wahrscheinlich dadurch, den Perchloratgehalt durch die eingetretene Mischung und Verdünnung unschädlich gemacht. Zu diesem Mahlen und sorgfältigem Mischen des Salpeters, auch wenn derselbe untersucht und unschädlich befunden wurde, ist dringend zu raten. Einige Säcke mit giftigem Salpeter können immer unter einem grossen Posten vorhanden sein(1).

Wir haben gesehen, dass der Perchloratgehalt des Chilisalpeters in den letzten 12 Monaten (Juni 1897—Juni 1898) stark abgenommen hat, gewiss infolge der Alarmierung der Landwirte durch Sjollema's und Maercker's Mitteilungen. «Ob diese Besserung der Qualität auch in Zukunft bestehen bleiben wird, kann man mit Sicherheit nicht behaupten und man wird aus diesem Grunde das Vorkommen von Perchlorat auch für die Zukunft analytisch überwachen. bezw. von Seiten der Händler eine Garantie dafür verlangen müssen, dass dieser Gehalt die Maximalmenge von 1.5% nicht überschreitet. Sache der Landwirte ist es, Vorsichtsmassregeln bei der Verwendung von Chilisalpeter in der Richtung zu ergreifen, dass die ganzen Ladungen vor dem Ausstreuen auf der Salpetermühle zerkleinert und dann auf's sorgfältigste gemischt werden. Nur so lassen sich die Schädigungen

(1) Maerkner, Ill. Landw. Ztg.

durch dieses Pflanzengift, welches zuweilen nur in dem Inhalt einiger Säcke einer sonst guten Lieferung in stärkerem Grade auftritt, in ähnlichen Fällen sicher verhüten.» (1)

KAPITEL III.

Versuche über den Einfluss des Kaliumperchlorats auf die Keimung und die Vegetation.

Der Zweck der folgenden Untersuchungen war, zu sehen, in wie weit sich die Wirkung des Perchlorats auf den Keimungsprozess und die Vegetation der wichtigsten nüzlichen landwirtschaftlichen Pflanzen bemerkbar macht. Um dies zu ermitteln, wurden Versuche in 3 verschiedenen Richtungen angestellt: Keimversuche, Versuche über die erste Entwickelung der Pflanzen und endlich Versuche in Vegetationsgefässen. Die Bedingungen, unter welchen die Versuche gemacht wurden, sowie die Art der Pflanzen, mit welchen wir experimentiert haben, sind neben den erzielten Resultaten gegeben.

Keimversuche.

Diese Versuche sind in gewöhnlichen Tellern mit Sand ausgeführt. Für eden Teller wurde genommen: 231 g. reiner, gut gewaschener Sand, welchem man 70 ccm. Wasser oder eine 0.1%ige K NO_3-Lösung oder Lösungen von verschiedenen Konzentrationen in Perchlorat, nämlich: 0.01, 0.025, 0.05 und 0.1% zugegeben hat. Die Salpeterlösung war gewählt worden, um festzustellen, ob nicht etwa die Konzentration an Mineralsalzen störend wirkte. Die Feuchtigkeit des so hergestellten künstlichen Bodens war also von ca. 23%. Die angewendeten Samenarten waren: Gerste, Weizen, Roggen, Hafer und Zuckerrüben.

Getreidearten. Nur gute Samen mit einer grossen Keimfähigkeit wurden zu den Versuchen verwendet. Der Gleichmässigkeit wegen wurde eine Versuchsdauer von 10 Tagen gewählt, incl. des Tages der Einlegung; die gekeimten Samen wurden nach 3, 5, 7 und 10 Tagen gezählt. Am letzten Tag wurden die noch nicht vollständig entwickelten Keimlinge, also die, welche nur Wurzeln hatten, als gequollen betrachtet. Die so erzielten Resultate sind in folgender Tabelle gegeben.

(1) Jahrbuch der agric. chem. Versuchs-Station Halle, 1897, S. 86.

Temperatur:	19—20°						20—21°						18—19°						22—24°					
Zusammensetzung und Konzentration der angewandten Lösung	Gerste						Weizen						Roggen						Hafer					
	Von 100 Samen keimten im Mittel von 2 Versuchen nach:				Es waren gequollen	Es waren faul	Von 100 Samen keimten im Mittel von 2 Versuchen nach:				Es waren gequollen	Es waren faul	Von 100 Samen keimten im Mittel von 2 Versuchen nach:				Es waren gequollen	Es waren faul	Von 100 Samen keimten im Mittel von 2 Versuchen nach:				Es waren gequollen	Es waren faul
	3	5	7	10 Tagen			3	5	7	10 Tagen			3	5	7	10 Tagen			3	5	7	10 Tagen		
Wasser	—	38	91	99.5	—	0.5	69.5	98.5	99.5	100	—	—	92	95.5	95.5	96.5	—	3.5	—	72.5	98.5	99	0.5	0.5
0,1% Kalisalpeter	—	51	94	98.5	—	1.5	54	96	97.5	98.5	—	1.5	93	97	98	98	—	2	—	84.5	98	100	—	—
0,01% Kaliperchlorat	—	44	93	97	2.5	0.5	64	97.5	98	98	—	2	93	95.5	96	96.5	—	3.5	—	60	96	100	—	—
0,025 » »	—	32	86.5	96.5	1 5	2	45	95	98	98	—	2	92	95.5	96.5	97	—	3	—	27.5	89.5	98	1.5	0.5
0,050 » »	—	33.5	91	98	1	1	48.5	93	99	99	—	1	92	94.5	94.5	95	—	5	—	24	78	95	4.5	0.5
0,1 »	—	26	63	96.5	2.5	1	65	97.5	99	99	—	1	95	96.5	97	97.5	—	2.5	—	23	64	94	5	1

Es folgt hieraus, dass, obgleich die angewandten Perchloratmengen gross genug sind, man doch im allgemeinen keine Abschwächung der Keimungsenergie oder der Keimfähigkeit bemerkte. Insbesondere zeigte sich der Roggen und Weizen ganz unempfindlich. Es scheint jedoch dass die Keimungsenergie der Gerste mit den konzentrierten Lösungen eine kleine Depression erlitt, aber die Unterschiede, abgesehen von der 0.1 %-igen Lösung, sind so klein, dass sie kaum bemerkbar sind. Für den Hafer sind die Unterschiede ziemlich beträchtlich, besonders in den ersten Tagen, wo eine gut definierte Abschwächung der Keimungsenergie am Tage trat. Bezüglich der Keimfähigkeit aber kann man mit Sicherheit sagen, dass sie bei allen Getreidearten gar nicht beeinträchtigt ist.

Um zu sehen, wie weit diese Unempfindlichkeit der Getreidearten gegen Perchlorat geht, haben wir noch Versuche mit Weizen und Hafer gemacht, mit verhältnismässig sehr koncentrierten Lösungen (0.25—0.50—0.75—1.00% K ClO_4). Die so gewonnenen Resultate zeigen, dass auch unter solchen ganz anormalen Bedingungen bei Weizen nichts besonderes vorgekommen ist, während bei Hafer die Depression beträchtlich ist. Man kann also sagen, dass vielleicht die zu grosse Koncentration an Mineralsalzen schuld daran ist, weil, wie bekannt, konzentrierte Lösungen von Mineralsalzen keimungsstörend wirken. Die folgende Tabelle giebt ein Bild von der Depression:

Zusammensetzung und Konzentration der angewandten Lösung	Weizen: Von 100 Samenkeimten im Mittel von 2 Versuchen nach: 3 Tagen	5 Tagen	7 Tagen	10 Tagen	Es waren gequollen	Es waren faul	Hafer: Von 100 Samenkeimten im Mittel von 2 Versuchen nach: 3 Tagen	5 Tagen	7 Tagen	10 Tagen	Es waren gequollen	Es waren faul
Wasser	58.5	90.5	95.0	96.0	—	4	—	32.5	93	98.5	—	1.5
0.25% Perchlorat	25.5	89.5	91.5	95.0	—	5	—	0.5	34.5	82.5	14	3.5
0.50 » »	14.0	88.5	92.5	95.0	1	4	—	1	21	73.5	20	6.5
0.75 » »	—	92.4	93.5	96.5	1.5	2	—	2	32.5	79	16.5	4.5
1.00 » »	—	82.0	89.5	92.0	2.0	6	—	—	20	63	30.5	6.5

Keimversuche mit Zuckerrübensamen

In der nachstehenden Tabelle sind die Keimversuche mit Zuckerrübensamen zusammengestellt:

Keimversuche mit

	Nach 5 Tagen				Nach 7 Tagen				Nach 9	
	100 Knäule entwickelten Keime		Nicht gekeimte Knäule		100 Knäule entwickelten Keime		Nicht gekeimte Knäule		100 Knäule entwickelten Keime	
		Mittel		Mittel		Mittel		Mittel		Mittel
Wasser	238	246.5	11	9	253	256	7	6	255	258
	255		7		259		5		261	
0,1% Kalisalpeter . .	237	232.5	10	4 5	244	238	9	9	245	239.5
	228		9		232		9		234	
0,01% Kaliperchlorat .	216	225	13	10.5	222	229.5	11	9.5	225	231
	234		8		237		8		237	
0,025 % » .	240	233	7	6.5	245	238	7	6.5	254	244
	226		6		231		6		234	
0,05 % » .	230	222.5	5	9	234	226.5	5	9	235	230.5
	215		13		219		13		226	
0,1 % » .	189	206.5	12	9.5	198	213	11	9	202	216.5
	224		7		228		7		231	

Aus obigen Zahlen folgt, dass bei Zuckerrüben weder die Keimungsenergie noch

Einfluss des Perchlorats auf die erste Entwickelung der Pflanzen.

Die Versuche über die erste Entwickelung wurden mit denselben Samenarten: Gerste, Weizen, Roggen und Hafer und wieder in Sandtellern ausgeführt. Es wurden genommen pro Teller 231 g. reinen, gut gewaschenen Sand und 70 ccm. Flüssigkeit, um eine Feuchtigkeit von ca. 23% zu erhalten. Die Zusammensetzung der verbrauchten Lösungen war: desti-

Zuckerrüben.

Tagen		Nach 11 Tagen				Nach 13 Tagen				Nach 15 Tagen			
Nicht gekeimte Knäule	Mittel	100 Knäule entwickelten Keime	Mittel	Nicht gekeimte Knäule	Mittel	100 Knäule entwickelten Keime	Mittel	Nicht gekeimte Knäule	Mittel	100 Knäule entwickelten Keime	Mittel	Nicht gekeimte Knäule	Mittel
7		255		7		258		7		258		7	
	6		258		6		259.5		6		259.5		6
5		261		5		261		5		261		5	
8		245		8		248		7		250		6	
	8		239.5		8		242 5		7		244		6
8		234		8		237		7		238		6	
9		225		9		226		9		228		9	
	6		231		8.5		231.5		8 5		232.5		8.5
8		237		8		237		8		237		8	
4		254		4		257		4		257		4	
	5		244		5		246		5		246		5
6		234		6		235		6		235		6	
5		235		5		235		5		235		4	
	8.5		230.5		8.5		232.5		8.5		233		7.5
12		226		12		230		12		231		11	
9		202		9		203		9		203		9	
	7.5		216.5		7.5		217.5		7.5		217.5		7.5
6		231		6		222		6		232		6	

die Keimfähigkeit wesentlich durch Perchloratlösungen beeinträchtigt wird.

liertes Wasser, eine 0.1% Kalisalpeterlösung und Lösungen mit einem Perchloratgehalt von 0.001%, 0.0025, 0.005, 0.01 und 0.05%. In jedem Teller wurden 100 Körner eingelegt, mit Glasscheiben und kleineren Tellern bedeckt und bei einer konstanten Temperatur gehalten, bis die Keimlinge zu sehen waren; nun wurden sie abgedeckt und unter Glasglocken gebracht, um so eine Verdunstung des Wassers und infolge dessen eine Konzentration der Lösungen so viel wie möglich zu verhindern. Die

Dauer der Vegetation von der Bestellung bis zur Aberntung schwankte von 10—13 Tagen. Selbstverständlich wurden alle Teller in gleichen Bedingungen von Temperatur und Licht gehalten.

Schon in den ersten Tagen traten die charakteristischen Merkmale der Perchloratvergiftung sehr scharf auf, aber nicht mit derselben Intensität. Am wenigsten gelitten zu haben scheint:

Gerste. Die Pflänzchen, welche 0.001- oder 0.0025%-Perchloratlösung erhielten hatten sehr wenig gelitten. Eine kleine Anzahl von Blättern (4—5 bei 0.001 und 9—10 bei 0.0025) zeigten die bekannte Kräuselung; bei 0.0025 waren die Stengel schon verdickt, besonders an der Basis. Diese Verdickung verschwindet stufenweise gegen die Spitze zu, so dass die Form der Stengel, wenn man von den Blättern absieht, die eines gespitzten Kegels ist, aber anders wie bei gesunden Pflanzen. Eine Vergleichung zwischen den Tellern mit Wasser, 0.1% Kalisalpeter und 0.001% Kaliperchlorat lassen keinen besonderen Unterschied im allgemeinen Aussehen der Pflanzen bemerken, dagegen sind die Blätter bei den letzten 3 Tellern 0.005—0.05% gekräuselt und gedreht, so dass viele eine Schraubenform besitzen. An vielen Pflanzen und überhaupt bei 0.01 und 0.05% ist der grüne Teil noch nicht aus der Blattscheide herausgekommen. Manchmal ist die Blattscheide viel länger als der innerhalb derselben befindliche grüne Teil. Bei 0.005% gelangen viele Pflanzen aus der Scheide, indem sie aus der Basis derselben heraustreten, aber die Spitze bleibt sehr oft innerhalb der Scheide stecken. Im allgemeinen macht sich die Wirkung des Perchlorats stufenweise bemerkbar, von Teller zu Teller (ausser 0.05%), nicht wie bei den anderen Pflanzen, wo sich oft das Aussehen plötzlich mit der Konzentration der Lösung verschlechtert, wie z. B. bei Weizen oder Hafer. Versuchsdauer 12 × 24 Stunden.

Weizen. Auch hier sind die in 0.001 %-Lösung entwickelten Pflanzen ganz gesund, ja kein einziges Merkmal der Perchloratwirkung ist vorhanden. Der Unterschied zwischen diesen Pflanzen und denen mit 0.0025 ist gross; während nämlich dort die Pflanzen ganz normal gewachsen sind, ist hier im Gegenteil der Allgemeinzustand sehr schlecht. Alle charakteristischen Merkmale der Perchloratvergiftung sind vorhanden, auch die Verdickung der Stengel, welche manchmal doppelt so dick sind als die normalen. Die Stengel sind nicht elastisch, durch Biegung brechen sie. Bei 0.005% sind nur wenige Pflanzen aus der Scheide herausgekommen. Die Mehrzahl bleibt in der Scheide stecken. Die Scheiden sind um 1/3 oder noch mal so gross wie der grüne Teil. Bei 0.01 und 0.05% ist keine einzige Pflanze aus der Scheide heraus getreten. Das Verhältnis zwischen der Länge der Scheiden und die des grünen Teils ist wie 3 : 1 oder sogar wie 4 : 1. Ausser der Verdickung der Stengel und der übermässigen Länge der Scheide bei 0.05% ist noch bei allen Pflanzen eine Anschwellung an der Basis zu sehen und die umhüllende Haut ist manchmal zersprungen. Im allgemeinen macht

sich der Uebergang von 0.001 zu 0.0025 und noch gröfsere Konzentrationen durch eine plötzliche Veränderung des Aussehens der Pflanzen bemerkbar. Versuchsdauer 10 × 24 Stunden.

Roggen. Die Vergiftungsmerkmale kommen schon zum Vorschein bei 0,001 %, wo manche Blätter gedreht und gebogen sind. Von 0,0025 % an sind fast alle Pflanzen mehr oder minder beschädigt. Auch hier ist die Scheide dick und länger als der grüne Teil und fast bei allen Pflanzen ist dieser letztere nicht durch die Spitze, sondern an der Basis herausgetreten. Bei vielen Pflanzen ist die Länge bei einer Gabe von 0.01 und 0.05 % nicht grösser als am ersten Tage, sie sind welk oder halb vertrocknet. Versuchsdauer 12 × 24 Stunden.

Hafer. Die Unterschiede zwischen den ohne Perchlorat und den mit perchlorathaltigen Lösungen entwickelten Pflanzen sind sehr auffallend. Schon bei 0.001 % ist die Vegetation kümmerlich; bei 0.0025 sind die Pflänzchen um $^2/_3$ kürzer, während sie bei den übrigen fast vollständig vernichtet sind. Viele Keime sind nicht länger als 8 mm., sehen wie verbrannt aus, sind trocken oder verschimmelt. Hier zeigt sich das Perchlorat als ein heftiges Gift. Versuchsdauer 13 × 24 Stunden.

Die charakteristischen Vergiftungsmerkmale, welche bei allen oben untersuchten Pflanzen in grösserem oder kleinerem Grade auftreten, machten eine eingehendere mikroskopische Untersuchung der kranken Pflanzen sehr erwünscht.

Herr Dr. Schumann, hatte die Liebenswürdigkeit diese Untersuchungen zu übernehmen und er berichtet darüber folgendermassen:

«Bei meinen Untersuchungen war es eine auffallende Erscheinung, dass die Blattscheide in ganz anormaler Weise dem chlorophyllführenden Vegetationskörper im Längenwachstum vorauseilte und zwar in der Weise, dass z. B. bei einer durchschnittlichen Gesammtlänge von 5 cm., 3 cm. auf die leere Blattscheide kamen und der chlorophyllführende Vegetationskörper im ersten Keimungstadium in seinem Wachstum auffallend zurückblieb.

Die Blattscheide ist zusammengesetzt aus geringen Zellschichten (2—3 Zellagen), welche vorwiegend nur wandständiges Chlorophyll führen. In diesen Zellen ist neben Protoplasma geringen Mengen von Chlorophyllkörper in dem Zellsaft vorzufinden. — Der chlorophyllführende Pflanzenkörper mit dem Vegetationspunkt wird aus dem Grunde im Wachstum zurückbleiben, weil das Perchlorat die Neubildung von chlorophyllführenden Zellen in gewissem Sinne zu hemmen scheint, während bei den nur wenig chlorophyllführenden mit Zellsaft und Protoplasma angefüllten Zellen der Blattscheide, die Wirkung des Perchlorats bezüglich der Teilung und Neubildung der Zellen nicht in Betracht zu kommen scheint. Hiermit wäre also die übermässige Verlängerung der Blattscheide und das auffallend zurückbleibende Wachstum des chlorophyllführenden Vegetationskörpers der Pflanze zu erklären. In engere Verbindung hiermit dürfte auch

die Krümmung des chlorophyllführenden Pflanzenkörpers in späteren Wachstumsstadien zu bringen sein. Man hat die Blattscheide als eine Umhüllung der chlorophyllführenden Pflanzenkörpers aufzufassen, welche dieser bei normalen, gesunden Verhältnissen, infolge der schnell vor sich gehenden Neubildung der Zellen im Längen-, wie im Dickenwachstum sowohl schnell sprengt. — Ganz anders verhalten sich die Verhältnisse zwischen Blattscheide und Vegetationskörper bei einer Nahrungszufuhr von K Cl O_4. Zunächst tritt, wie oben erwähnt, eine übermässige Verlängerung der Blattscheide ein, zurückzuführen auf die Wirkung des Perchlorats, welche in einer gesteigerten Turgescenz der betreffenden Zellen zu sehen ist. Bei den chlorophyllführenden Zellen des Vegetationskörpers findet, wie wir oben erwähnt haben, von vornherein eine Wachstumshemmung in sofern statt als die giftige Wirkung des Perchlorats eine gleich intensive Neubildung dieser chlorophyllführenden Zellen, wie sie bei den nur wandständigen chlorophyllführenden Zellen der Blattscheide auftritt, zu hindern scheint. — Dadurch, dass die Blattscheide im Wachstum dem Vegetationskörper vorauseilt, wird die innere Höhlung derselben unverhältnismässig eng angelegt und es kommt in späterem Wachstumstadium des chlorophyllführenden Vegetationskörpers der Zeitpunkt, in welchem der Vegetationspunkt in die zu enge innere Höhlung der Blattscheide eingezwängt, in seinem Längenwachstum behindert wird. Gleichzeitig dürfte durch das Perchlorat dem Vegetationskörper die Kraft fehlen die Scheide in normaler Weise zu sprengen oder die freie Stelle der Scheide bei seiner weiteren Entwickelung zu finden. Da aber eine fortgesetzte Neubildung von Zellen in der Längsrichtung des Vegetationskörpers stattfindet, der Vegetationskegel mit seinem Vegetationspunkt aber in der Blattscheide eingekeilt festsitzt, so muss notwendig eine Krümmung in der Richtung nach der Basis des Vegetationskörpers stattfinden. Diese Krümmung kann einen derartig mechanischen Druck auf die sie umgebende Blattscheide ausüben, dass dieselbe gesprengt wird und der soeben noch eingezwängte Vegetationskörper nun mehr zwar nicht mit dem Vegetationspunkt, aber mit der Mitte seiner Achse schleifenförmig oder spiralig aufgedreht, frei nach aussen tritt, Hiermit wäre also das typische Krankheitssympton der Perchloratvergiftung zu erklären.

In dieser Weise wiederholen sich beim späteren Wachstum die Vergiftungserscheinungen des Perchlorats bestehend in Wachstumshemmung.»

Die Aberntung geschah unter folgenden Bedingungen: Die Pflanzen sammt den, den Wurzeln anhaftenden Sand wurden auf ein engmaschiges Sieb gebracht und dieser durch einen schnell fliessendn Wasserstrom von den Wurzeln abgespült; jedoch werden die Wurzeln niemals vollständig vom Sande befreit, es bleibt immer eine gewisse Sandmenge, welche um so kleiner ist, je mehr Perchlorat vorhanden war, haften. Der oberirdische Teil der Pflanzen und die Wurzeln sind von der noch vorhandenen Sa-

menschale abgetrennt. Man bestimmt das Gewicht der Wurzeln, als Trockensubstanz, folgenderweise: nach einer 24 stündigen Aufbewahrung im Trokenschrank bei 100° wurden die Wurzeln in Platintiegel gelegt und dann gewogen. Nach Verbrennung wiegt man noch einmal und die Differenz wird als das Gewicht der Wurzeln angenommen. Das Gewicht der Aschenbestandteile wurde also vernachlässigt, da es unmöglich zu bestimmen war; dieser Fehler ist aber so klein, dass die so erhaltenen Resultate der Wahrheit sehr nahe kommen. Der oberirdische Teil der Pflanzen ist so genau wie möglich abgemessen, die Länge ist immer von der Basis bis an der Spitze des längsten Blattes berechnet. Nach der Messung wurden die zufällig daran haftenden Sandkörner sorgfältig mit einem Pinsel entfernt und dann die Pflanzen vor der Wägung im Trockenschrank bei 100°, 24 Stunden aufbewahrt.

Die erzielten Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

	Zusammensetzung und Konzentration der angewandten Lösung	GERSTE							WEI			
		Gesammtlänge der abgeernteten Pflänzchen cm	Gewicht der Pflänzchen (Trockensubstanz) g	Gewicht der Wurzeln (Trockensubst). g	Pflanzen und Wurzeln g	Zahl der Pflänzchen	Wenn I = 100: Länge der Pflanzen	Wenn I = 100: Gewicht des grünen Teils	Gesammtlänge der abgeernteten Pflänzchen cm	Gewicht der Pflänzchen (Trockensubst) g	Gewicht der Wurzeln (Trockensubst) g	Pflanzen und Wurzeln g
I	Wasser	1572	1.2814	0.5240	1.8054	100	100	100	1037	0.7776	0.5282	1.3058
II	0.1% Kalisalpeter	1594	1.4492	0.4375	1.8867	100	101.4	113.1	1294	1.0221	0.4342	1.4563
III	0.001% Kaliperchlorat	1542	1.2874	0.5520	1.8394	100	98 1	100.5	1033	0.7996	0.4588	1.2584
IV	0.0025% »	1293	1.1890	0.5268	1.7158	97	82.3	92.8	503	0.7144	Verunglückt	
V	0.005% »	975.5	1.1422	0.4694	1.6116	96	62.1	89.1	322	0.5821	0.5024	1.0845
VI	0.01% »	661	1.0624	0.4360	1.4984	96	42.1	82.1	281	0.5398	0.4800	1.0198
VII	0.05% »	231	0.5854	0.2796	0.8650	84	14.7	45.7	253	0.5926	0.4010	0.9936

Man könnte sagen, dass die geringere Zahl der mit konzentrierten Perchloratlösungen erhaltenen Pflanzen, insbesondere beim Hafer auf eine keimungsstörende Eigenschaft des Perchlorats zurückzuführen wäre. Das ist aber durchaus nicht der Fall. Ueberall ist die Anzahl der Pflänzchen fast gleich, aber bei Hafer und auch in geringem Grade bei Gerste waren schon mehrere Pflanzen in Fäulnis geraten und sind deshalb nicht in der Rechnung eingetragen. Man sieht, dass mit 0.001% Perchloratlösung die Gerste und der Weizen gar nicht gelitten haben (1), während bei Roggen und in grösserem Grade bei Hafer ein Schaden, obwohl nicht sehr gross, recht bemerkbar ist. Mit Lösungen von höheren Konzentrationen ist der Schaden gross, sowohl bezüglich der Länge, wie auch der produzierten Trockensubstanz. Auch mit diesen Lösungen scheint die Gerste am wenigsten gelitten zu haben. Bei den Keimversuchen sowohl, wie bei den in Sandtellern kultivierten Pflanzen hatten wir den Eindruck gewonnen, dass die giftige Wirkung des Perchlorats auf die 4 Halmfruchtarten von verschiedener

(1) Die absolute Unempfindlichkeit des Weizens gegen geringe Mengen von Perchlorat ist nicht zufällig. Wir haben drei Versuchsreihen mit Wasser, 0.001 undl 0.0025% Perchlorat ausgeführt und wiederholt haben wir solche Resultate erhalten, ja einmal hatten wir für die Länge und Gewicht der Pflanzen mit 0.001 $KClO_4$ die Zahlen 103 und 106, während bei 0.0025 immer dieselbe plötzliche Depression zu sehen war.

ZEN			ROGEN							HAFER						
	Wenn I = 100							Wenn = 100							Wenn = 100	
Zahl der Pflänzchen	Länge der Pflanzen	Gewicht des grünen Teils	Gesammtlänge der abgeernteten Pflänzchen cm	Gewicht der Pflänzchen (Trockensubst.) g	Gewicht der Wurzeln (Trockensubst.) g	Pflanzen und Wurzeln g	Zahl der Pflänzchen	Länge der Pflanzen	Gewicht des grünen Teils	Gesammtlänge der abgeernteten Pflänzchen cm	Gewicht der Pflänzchen (Trockensubst.) g	Gewicht der Wurzeln (Trockensubst.) g	Pflanzen und Wurzeln g	Zahl der Pflänzchen	Länge der Pflanzen	Gewicht des grünen Teils
99	100	100	1226.0	0.9170	0.4407	1.3577	98	100	100	1269	0.8016	0.2856	1.0872	100	100	100
95	124.8	131.4	1472.0	1.1548	0.3225	1.4773	97	120.1	125.9	1484	0.8928	0.2614	1.1542	99	116.9	111.4
98	99.6	102.8	1055.0	0.8844	0.3679	1.2523	92	86.1	96.4	897	0.6474	0.2136	0.8610	99	70.7	80.8
98	48.5	91.9	660.0	0.8150	0.4462	1.2612	95	53.8	83.9	414	0.5944	0.2034	0.7978	97	31.9	74.2
93	31.1	74.9	438.7	0.7301	0.4205	1.1509	97	35.8	79.7	371	0.5174	0.1831	0.7008	92	29.2	64.6
98	27.1	69.5	203.5	0.5300	0.2983	0.8283	92	16.6	57.8	226.5	0.4314	0.1918	0 6232	85	17.9	53.8
97	24.9	74.8	194.5	0.5644	0.3379	0.9023	95	15.86	61.6	127	0.2684	0.1110	0.3794	76	10.01	33.5

Stärke war und zwar hatte in der Reihenfolge: Gerste, Weizen, Roggen, Hafer, die erstere am wenigsten, der letzte am meisten gelitten.

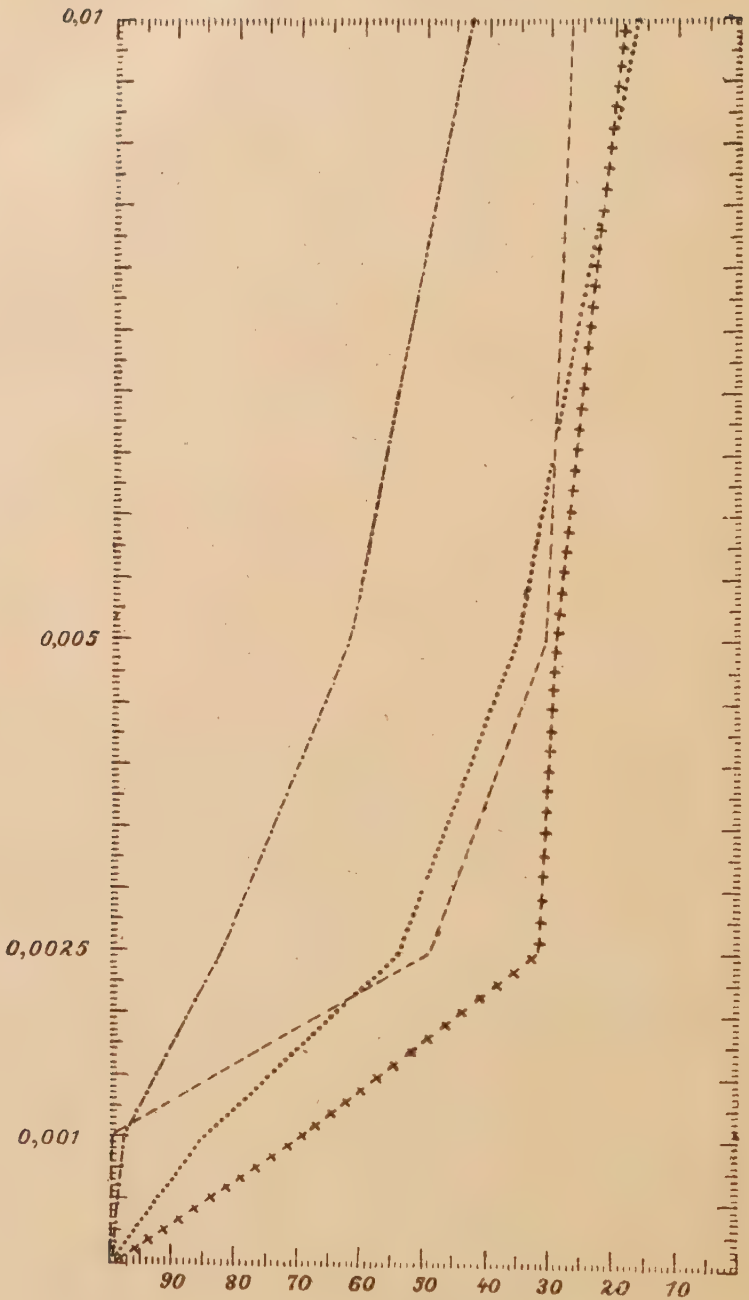
Denselben Eindruck hatte auch Geh. Rat Maercker als er die mit Perchlorat vergifteten Felder besichtigte. Aus seinem darüber publiziertem Bericht (1) geht deutlich hervor, dass der Stand der vergifteten Pflanzen am schlechtesten bei Roggen (2) und relativ besser bei Gerste war. Uebrigens hat er uns dieselbe mündiche Mitteilung gemacht.

Um diese Verhältnisse anschaulicher au machen, haben wir die nebenstehenden Diagrammen dargestellt, welche die Beziehungen der Länge und Gewicht unserer Pflanzen mit der Konzentration der Perchloratlösungen vorstellen. Für die erste haben wir die Längen- für die zweite die Gewichtsverhältnisse der Pflanzen als Abscissen genommen, und als Ordonaten die Konzentration der Lösungen, und folglich sind sowohl die Länge, wie auch das Gewicht als Funktion von der Konzentration dargestellt; die Abstände der Gerste, Roggen u. s. w. darstellenden Linien von der Ordonatenaxe, welche den Verhältnissen bei normalen Pflanzen entsprechend gedacht ist stellt die Empfindlichkeit der Pflanzen gegen verschiedene Perchloratmengen dar. Durch eine einfache Betrachtung sieht man, dafs die Gerstenlinie am

(1) Ill. Landw, Ztg. 1897, S. 385, 404.

(2) Kein Feld war mit Hafer bestellt.

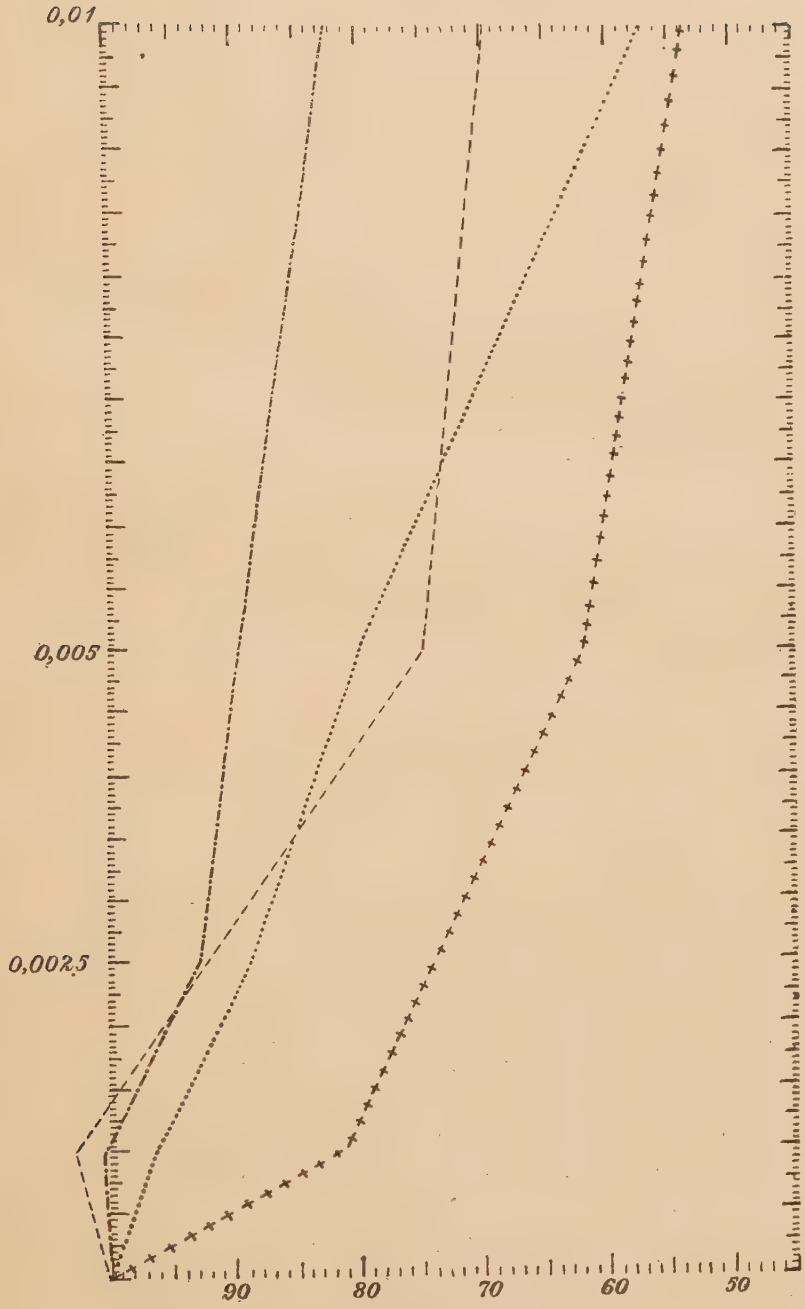
Diagramme der Längen.



Legenda

Gerste
Weizen
Roggen
Hafer

Diagramme der Pflanzengewichte.



wenigsten, die des Hafers am meisten von der Normalachse entfernt ist. Auch die charakteristische Eigenschaft des Weizens unempfindlicher als die Gerste für kleine Konzentrationen und von gleich grofser Empfindlichkeit wie der Roggen für höhere Konzentrationen zu sein tritt deutlich hervor. Bei beiden Diagrammen weichen die Haferlinien zwischen 0.001 — 0.0025 deutlich von den Gersten, Weizen und Roggen darstellenden ab.

Es schien interessant, zu sehen, welche die Konzentration des Bodenwassers an Perchlorat ist, wenn der zugegebene Chilisalpeter perchlorathaltig ist und so eine ungefähre Vergleichung zwischen dieser Konzentration und der, unserer angewandten Perchloratlösungen ziehen zu können. Wir haben angenommen, dass das Gewicht der trockenen Erde eines Hectars Oberfläche und einer Tiefe von 15 cm.=20.000 Dctr. beträgt; die berechneten Wassermengen, welche eine Flüssigkeit von 10, 15 und 20% ausmachen, betragen: 2222, 3529.4 und 5.000 Dctr. Wir haben vorausgesetzt, dass der verbrauchte Chilisalpeter 1 0, 1.5 oder 2% Perchlorat enthält und als Maximalzugabe von Salpeter für Hafer und Weizen 4, Roggen 2 und für Gerste 1 Dctr. angenommen, d. h. 4 resp. 8 kg. Perchlorat für Hafer und Weizen, 2 resp. 4 für Roggen, 1 resp. 2 für Gerste. Wenn wir diese Perchloratmengen auf die oben berechneten Wassermengen beziehen, so erhalten wir folgende Zahlen.

	Chilisalpeter Dz.	$KClO_4$ %	Konzentration des Bodewassers in $KClO_4$ bei einer Feuchtigkeit von:		
			10 %	15 %	20 %
Hafer und Weizen	4	1	0.0018	0.00113	0.0008
		1.5	0.0027	0.0017	0 0012
		2	0.0036	0.00227	0.0016
Rogen	2	1	0.0009	0.00057	0.0004
		1.5	0.00135	0.00085	0 0006
		2	0.0018	0.00113	0.0008
Gerste	1	1	0.00045	0.00028	0.0002
		1.5	0.00067	0.000425	0.0003
		2	0.0009	0.00057	0.0004

Wenn man die so berechneten Konzentrationen mit den von uns angewandten vergleicht, so ergiebt sich folgendes: Auch eine Maximalzugabe

von Chilisalpeter mit 1 % Perchlorat steigert die Konzentration des Bodenwassers über 0.001% bei Roggen und Gerste überhaupt nicht, jedoch bei Hafer und Weizen, ausgenommen, wenn die Bodenfeuchtigkeit 20 % beträgt; bei diesen letzteren Halmfrüchten ist die Konzentration fast 0.002% in einem ganz anormalen trockenen Boden, und nicht viel höher als 0.001 in Boden mit 15% Feuchtigkeit. Mit einem Chilisalpeter von 1.5 und 2% Perchloratgehalt ist die Grenze 0.001 bedeutend überschritten nur bei Hafer und Weizen, und dies auch für normale Feuchtigkeitsverhältnisse bei Roggen, nur wenn die Bodenfeuchtigkeit weniger als 15% beträgt (1), während bei Gerste die Konzentration immer geringer als 0.001 % ist.

Wir haben aber gesehen, dass eine Konzentration von 0.001% gar nicht schädlich für Gerste und Weizen, in höherem Grade für Roggen und Hafer ist und, da eine solche Konzentration für Roggen und Hafer einem Perchloratgehalt des Chilisalpeters von ca. 1.5 % entspricht und dies nur im Fall der Maximalzugabe, was selten vorkommt, so folgt, dass ein Vergiftungsfall mit Perchlorat nur bei Roggen und Hafer zu befürchten wäre.

Diese Schlüsse stehen in genügendem Einklang mit der Annahme der Praxis, dass ein 1.5 % perchlorathaltiger Chilisalpeter nicht schädlich ist für Weizen und Gerste. Es bleibt vielleicht nur für Hafer und Roggen zu versuchen, ob wirklich ein Chilisalpeter mit 1.5 % Perchlorat nicht giftig wirkt und ob nicht speciell für Hafer und Roggen ein solcher Salpeter zu verwerfen sei.

Versuche in Vegetationsgetässen.

Diese Versuche sind mit Hafer und Zuckerrüben ausgeführt worden. Für jeden Versuch wurden 3 Gefässe benutzt. Selbstverständlich wurden alle Gefässe einer Versuchsreihe unter denselben Bedingungen bezüglich der Bodenfeuchtigkeit und Licht gehalten.

Vegetationsversuche mit Hafer.

Diese Versuche wurden in zwei verschiedenen Bodenarten angestellt, Die Bodenarten waren folgendermassen hergestellt:

A. 6000 g. trockner Sand und 2.5% trockner Torfmull, also pro Gefäss von 6 kg. trockner Erde Inhalt 6238 g. Sand mit 3.82% Feuchtigkeit und 714 g. Tofmull mit 79% Wasser.

(1) Der von Geh. Rat. Maercker beobachtete Vergiftungsfall (S. 370) bei Roggen im *Sandboden* mit verhältnismässig geringen Perchloratmengen wäre so zu erklären, dass solche Sandböden oberflächlich leicht austrocknen und so die Fenchtigkeit unter 10% herabsinkt. Dadurch aber nimmt die Konzentration des Bodenwassers zu und die Pflanzen können leichter beschädigt werden.

B. Eine Mischung von 75% humosem, mildem Lehmboden aus Lauchstaedt (1) und 25% Sand, also pro Gefäss 6000 g. trockner Erde Inhal 5334 Lauchstaedter Erde (15.65% Feuchtigkeit) und 1559 g. Sand (3.82% H_2O). Als Grunddüngung wurde gegeben pro Gefäss: 1 g. schwefelsaures Kali, 1 g. Chlorkali, 1 g. schwefelsaure Magnesia, 1 g. P_2O_5 in Thomasphosphatmehl (6.1312 g. Thomasschlacke mit 16.31% citratlöslicher Phosphorsäure) und 10 kohlensauren Kalk. Als Stickstoffdüngung wurde gegeben pro Gefäss: 1 g. N in einem künstlich hergestellten Chilisalpeter von 0, 1, 2, 4 und 6% Perchloratgehalt. Die Gefässe wurden am 12. April 1897 bestellt und am 3. August abgeerntet.

Im grossen und ganzen sind dieselben von Stutzer und Sjollema beim Roggen beobachteten Vergiftungserscheinungen durch Perchlorat auch hier wahrzunehmen, selbst bei den Gefässen, welche nur mit Salpeter von 1% Perchlorat gedüngt waren, in diesem Falle aber nur in geringerem Grade. Die mit Salpeter von 0 und 1% Perchloratgehalt gedüngten Pflanzen sind am 22. April, die übrigen am 24. April aufgegangen. Um ein Bild von dem Verlauf der Vegetation zu entwerfen, geben wir hier in Folgendem die regelmässig genommenen Protokole. *A.* bezieht sich auf die Versuchsreihe mit Boden von der bei A erwähnten Zusammensetzung; *B.* Versuchsreihe mit dem entsprechenden Boden. Wo nichts erwähnt, beziehen sich die gemachten Bemerkungen auf die beiden Versuchsreihen. 0, 1, 2% u. s. w. bezeichnen die Gefässe, welche Salpeter von dem entsprechenden Perchloratgehalt bekommen hatten.

3. Mai: 0. u. 1% das zweite Blatt vollständig entwickelt, Stand gleich gut; 2% lässt gegen 0 u. 1% etwas nach, zweites Blatt zum grössten Teil entwickelt und in wenig Fällen dicht mit dem ersten gewachsen, 4% nur erstes Blatt entwickelt, einige Pflänzchen sind nur gespitzt. 6%; Stand schlechter als bei 4%.

5. Mai: 2 und 4% die Blattspitzen trocken und weiss.

7. Mai: 0 u. 1%, das dritte Blatt halb entwickelt; bei 2% sind die Pflanzen kürzer als 0 u. 1%; 4 und 6% sehr kümmerliches Aussehen, das zweite Blatt noch nicht vollständig entwickelt. Einige Pflanzen sind nur gespitzt und die Spitzen trocken und weiss. Ein kleiner Unterschied der Längen ist schon wahrzunehmen.

11. Mai: 4 u. 6%, die Entwickelung ist gar nicht vorgeschritten.

19. Mai: 0 und 1%, das dritte Blatt ist vollständig entwickelt; die Pflanzen fangen an sich zu bestocken. 2% (A) zweites Blatt meistensteils *runzlich;* 2% (B) einige Blätter runzlich. 4 und 6%, die Blattspitzen sind auf 1/4 der Blattlänge trocken. Die Blätter wachsen fast überall je 2 zusammen; sie sind spiralförmig gedreht;

27. Mai: 1%, die Pflanzen sind kürzer als 0%. Auf einigen Blättern

(1) Versuchswirtschaft der agric. chem. Varsuchsstation Halle a/S.

kommen die charakteristisch getüpfelten Zeichnungen zum Vorschein 2% (A), im Vergleich mit 1% sind die Pflanzen sehr zurückgeblieben und wenig bestockt. Die Blätter bleiben gewöhnlich mit der Spitze nach dem Boden zugerichtet, sind zusammen gewachsen, um die Achse gedreht und gekräuselt. 2% (B) die Blätter sind nicht so stark, wie bei 2% (A), gedreht. 4% nur wenige Pflanzen haben auch das dritte Blatt vollständig entwickelt; die meisten haben blos 1 oder 2 Blätter und auch diese sind gedreht une gekräuselt. 6% Stand noch schlechter als 4%. Etliche Pflanzen haben verbranntes Aussehen, grünbraune Farbe und sind schon tot.

31. *Mai:* 0% fünftes Blatt; 2% die Stengel sind an der Basis dick und laufen nach oben gespitzt zu. Die charakteristische Punktierung der Blätter ist noch zu sehen. *Man bemerkt aber, dass sowohl diese Pflanzen wie auch 1% ein gesundes Aussehen bekommen.* 4% einige Pflanzen teilweise tot, die Blätter bleiben in der Blattscheide stecken, sind gebogen und haben eine Schraubenform. 6%, viele Pflanzen sind tot, verbranntes Aussehen. Man hat die mittlere und Maximallänge (von der Basis der Pflanze bis an die Spitze des längsten Blattes) abgemessen. Die Grössen snid folgende:

		0	1	2	4	6%	
A	Mittlere Länge	30	27	22	8	4.5	cm.
	Maximallänge	50	43	27	13 (3 Pfl.)	8	»
B	Mittlere Länge	28	25	25	13	6.5	cm.
	Maximallänge	34	31	32	30	10—12	»

10. *Juni:* 0, 1 und 2% sechstes Blatt; *die Pflanzen ha'en sich erholt*, ganz gesundes Aussehen; 4 und 6% keine bemerkenswerten Fortschritte in der Entwickelung. Bei 4% hier und da 4 oder 5 Blätter.

16. *Juni.* Die mittleren und Maximallängen der Pflanzen sind wieder gemessen worden und man erhielt folgende Resultate:

		0	1	2	4	6%	
A	Mittellänge	59	54	52	22	13	cm.
	Maximallänge	72	64	58	37	16	»
B	Mittellänge	52	51	48	32	19	»
	Maximallänge	66	57	56	47	29	»

25. *Juni:* 0 und 1% Rispen; bei 2% die Rispenbildung etwas zurückgeblieben; bei 4% sind die Rispen teilweise schon ausgekommen. 6% (A) die Rispen sind noch nicht zu sehen. 6% (B) hie und da etliche Rispen. Bei 4 und 6% bekommen einige Pflanzen ein gesundes Aussehen, obgleich sie im Vergleich mit den anderen in ihrer Entwickelung sehr zurückgeblieben sind.

6. Juli: Die Längen der Pflanzen sind:

		0	1	1	4	6%
A	Mittellänge	88	87	78	33	20
	Maximallänge	96	94	83	50	38
B	Mittellänge	77	76	68	45	28
	Maximallänge	83	83	77	70	45.

12. Juli: 0, 1 und 2 % fangen an zu reifen.

25. Juli: 0, 1 und 2 % fast gereift. 4 % (A) und 6 % (A) noch vollständig grün; 4 % (B) din Aehren werden schon gelb, die Stengel noch vollständig grün und bilden noch Triebe. 6 % (B) noch vollständig grün.

Aus diesen Beobachtungen könnte man schliessen, dass Perchloratmengen im Chilisalpeter bis 2 % keine bemerkenswerte schädliche Wirkung auf die Vegetation ausüben, obwohl man aus den entsprechenden Längen der Pflanzen sieht, dass sie in ihrer normalen Entwickelung schon etwas gehemmt waren, die mit 1 % schon merklich, die mit 2 % noch mehr.

Aus Obigem erhellt, dass diese Vegetationshemmung in der ersten Zeit viel deutlicher zu Tage kommt und nach und nach verschwindet. Anfangs sind auch die Merkmale der Perchloratvergiftung unzweideutig charakterisiert, später haben sie aber dasselbe Schicksal: sie verschwinden so vollständig, dass keine Spur zurückbleibt. Jedoch, wie man später

H A

Düngung: 1 g. N. im Natronsalpeter mit einem Perchloratgehalt von:		A Sand mit 2.5% Torfmull								
		Stroh (lufttrocken) pro Gefäss g.	Stroh Summa von 3 Gefässen g.	Körner pro Gefäss g.	Körner Summa von 3 Gefässen g.	Stroh und Körner Summa g.	Zahl der Halme	Ertrag ohne K ClO_4 = 100 gesetzt: Stroh g.	Körner g.	Gesammt Ertrag g.
I	0%	44.6 47 5 44.7	136.8	36.30 38.40 36.70	111.40	248.20	32 30 30 } 92	100	100	100
II	1%	43.8 41.3 42.6	127.7	37.40 36.00 35.70	109.10	236.80	31 31 30 } 92	93.4	97.9	95.4
III	2%	37.2 40.5 40.0	117.7	29.60 27.10 28 20	84.90	202.60	32 33 35 } 100	86.0	76.2	81.6
IV	4%	26.7 34.1 37.3	98.1	0.60 1.90 3 30	5.80	103.90	41 45 40 } 126	71.7	5.2	41.9
V	6%	24.1 11.7 16.9	52.7	0 75 0.00 0.00	0.75	53.45	40 6 Aehr. 20 Halm. 18 Aehr. } 84	38.5	0.67	21.5

sehen wird, findet eine Ertragsverminderung statt. Bei einigen Pflanzen ist auch bei 4 und 6% eine Tendenz zur Erholung vorhanden, aber sie sind so schwach, dass es ihnen nicht gelingt, die Giftigkeit des Perchlorats zu überwinden.

Am 2. August hat man eine photographische Aufnahme der betreffenden Pflanzen genommen. Die photographierten Pflanzen sind die von 5 Gefässen der Versuchsreihe A; jedes Gefäss entspricht einem den als N-Düngung angewandten 5 Chilisalpeterarten.

Die Tafel II ist die zinkographische Reproduktion der oben erwähnten photographischen Aufnahmen. Links, (Gefäss No. 676) ist der mit reinem Natronsalpeter gedüngte Hafer. Man sieht den Unterschied, welcher zwischen diesen und den gleich daneben stehenden mit einem 1% perchlorathaltigen Natronsalpeter gedüngten Pflanzen eintrat. Der Unterschied wird um so grösser, je höher der Perchloratgehalt des Salpeters war. Die Gefässe No. 685 u. 689 haben Salpeter von 4 resp. 6% Perchlorat bekommen. Die unheilvolle Wirkung des Giftes tritt hier deutlich vor die Augen. Die dunklere Farbe der Bilder der letzteren 2 Gefässe ist darauf zurückzuführen, dass die entsprechenden Pflanzen damals noch vollständig grün waren. Die Pflanzen sind am 3. August geerntet worden. Die an Körner und Stroh erzielten Erträge sind in folgenden 2 Tabellen zusammengefasst:

F E R

B 75% humosen milden Lehmboden mit 25% Sand.

Stroh (lufttrocken) pro Gefäss g.	Stroh Summa von 3 Gefässen g.	Körner pro Gefäss g.	Körner Summa von 3 Gefässen g.	Stroh und Körner Summa g.	Zahl der Halme		Ertrag ohne $KClO_4$ = 100 gesetzt: Stroh g.	Körner g.	Gesammt Ertrag g.
27.7		26.30			31				
31.1	89.0	27.30	80.50	169.50	33	95	100	100	100
30.2		26.90			31				
27.4		24.80			33				
29.4	85.5	23.10	72.35	157.85	31	96	96.1	89.9	93.1
28.7		24.45			32				
24.0		19.10			31				
25.1	76.2	20.00	57.60	133.80	33	96	85.6	71.6	78.9
27.1		18.50			32				
22.9		9.70			33				
25.4	71.8	10.00	26.50	98.30	45	119	80.7	32.4	58.0
23.5		6.80			41				
18.8		2.50			30				
25.8	66.9	1.70	9.50	76.40	33	95	75.2	11.8	45.1
22.3		5.50			32				

Es folgt hieraus, dass beim Hafer ein Salpeter, welcher 1% Perchlorat enthält, eine Entragsverminderung von durchschnittlich 4% verursacht. Die schädliche Wirkung eines solchen Salpeters ist sehr gering, aber sie existiert doch. Der von einem 2% perchlorathaltigen Salpeter verursachte Minderertrag ist schon beträchtlich und wenn nur die Körnerproduktion berücksichtigt wird, kann man auf einen Verlust von 25% rechnen. Von noch höheren Perchloratmengen kann nicht mehr die Rede sein, weil die giftige Wirkung schon so stark ist, dass eine Ernte als vernichtet betrachtet werden kann. Als eine weniger wichtige Bemerkung kann man noch hinzufügen, dass die Strohproduktion verhältnissmässig nicht so stark herabgesetzt ist, wie die der Körner; für die Praxis aber, wo man hohe Körnererträge zu erzielen sucht, ist dies nicht von grossem Interesse.

Die Annahme, dass ein Chilisalpeter um brauchbar zu sein, nicht mehr als 1.5% *Kali*perchlorat enthalten darf, ist gar nicht übertrieben, insbesondere für Hafer. Wir glauben, dass auch ein Chilisalpeter, welcher bezüglich seines Perchloratgehalts in der Nähe dieser Grenze liegt, einen Schaden verursachen kann, weil der Hafer, wie aus unseren Versuchen ziemlich sicher hervorgeht, am empfindlichsten gegen das Gift ist.

Zuckerrüben.

Die Versuche mit Zuckerrüben sind in 15 Vegetationsgefässen von der Grösse $^{25}/_{25}$ cm. und mit 9.000 g. trockner Erde Inhalt ausgeführt. Der verwendete Kulturboden war die oben erwähnte Mischung B. Jedes Gefäss hat als Grunddüngung erhalten:

2 g. schwefelsaures Kali, 2 g. Chorkali, 2 g. schwefelsaure Magnesia, 2 g. P_2O_5 (= 12.2624 g. Thomasmehl, mit 16.31% citrl. Phosphorsäure) und 10 g. kohlensaurer Kalk. Als N-Düngung wurde 2 g. N. im Natronsalpeter, mit einem Perchloratgehalt von 0, 1, 2, 4 und 6% gegeben. Die Bestellung erfolgte am 17. April, die Pflanzen sind am 30. April aufgegangen.

Die giftige Wirkung des Perchlorats zeigt sich in viel geringerer Intensität als bei dem Hafer. In den ersten Tagen nach dem Aufgang der Pflanzen ist gar keine besondere Erscheinung zu sehen. Erst später kamen einige relativ auffallende Merkmale zum Vorschein, aber sie verschwinden im Laufe der Zeit vollständig und die Pflanzen bekommen wieder ein ganz gesundes Aussehen; jedoch sieht man noch nach $2^1/_2$ Monaten die Folgen dieser vorübergehenden Vergiftung, indem die vergifteten Pflanzen in ihrer normalen Entwickelung etwas zurückbleiben. Eins der ersten Merkmale der Vergiftung ist die hellere Farbe, gelblich grün, und dann eine, so zu sagen, Kräuselung der Blätter, welche bei 4 und 6% manchmal zu 2 oder 3 zusammenwachsen. Später ist aber davon nichts mehr zu sehen, weil die Pflanzen kräftig und mit Erfolg gegen das Gift reagieren, so dass man vor der Aberntung die mit Perchlorat von denen ohne Perchlorat gewachsenen Pflanzen nicht unterscheiden kann.

Um ein Bild von dem Verlauf der Vegetation, insbesondere in der ersten Zeitperiode zu geben, fügen wir die folgenden Protokolle bei:

4. Mai: Die Pflanzen sehen ganz gleichmässig aus.

7. Mai: 4 u. 6% sind etwas heller als die übrigen.

11. u. 19 Mai: 0, 1 u. 2% sehen gleich gut aus. 4 und 6% sind in ihrer Entwickelung zurückgeblieben. Farbe: gelblich grün.

27. Mai: Die mit Perchlorat behandelten Pflanzen besitzen eine hellere Farbe als die ohne Perchlorat; die hellere Farbe ist auffallend bei 4 und 6%, bei denen auch die Blätter runzlich und verkrüppelt sind. Bei 6% ist der Stand kümmerlicher als bei 4%.

31. Mai: 0 und 1% gleich gut, bei letzterem ist die Farbe etwas heller; 4% sehr zurückgeblieben, die Spitzen der Blätter sind nach innen angezogen, die Blätter haben eine abnorme wellige Form. 6% Stand schlechter als bei 4%.

4. Juni: 0, 1 u. 2% gleich gut; bei letzterem ist die Farbe etwas heller. Bei 4% wachsen teilweise 2 Blätter zusammen und die Pflanzen sind kürzer als bei 2%. Bei 6% sind 2 oder 3 Blätter zusammengewachsen. Die Pflanzen sind um $^2/_3$ kürzer als bei 2% und in der Farbe bedeutend heller.

16. Juni: Die Grössen der ersten drei Blattreihen sind abgemessen worden. Die nachstehenden Zahlen stellen die durchschnittliche Länge und Breite von den 2 Blättern dar:

$KClO_4$	I.	II.	III. Blatt
0 %	90/40	121/63	131/80 $\frac{\text{Länge}}{\text{Breite}}$
1 »	73/37	109/59	121/82 »
2 »	74/40	109/55	116/75 »
4 »	41/25	64/34	83/52 »
6 »	37/20	51/24	68/40 »

Diese Zahlen beziehen sich nur auf die Fläche der Blätter und keineswegs auf die Höhe der Pflanzen, welche nicht in demselben Verhältnisse steht. So sind z. B. 6% um ungefähr $^2/_3$ kürzer als 1%.

6. Juli: Eine hellere Farbe ist nur bei 4 und 6% wahrnehmbar.

16. August: Die kranken Pflanzen haben sich fast vollständig erholt nur die Farbe bei 4 und 6% ist heller aber kaum wahrnehmbar.

Von dieser Periode an fangen die Pflanzen an gesund zu werden, auch die bleichere Farbe verschwindet vollständig. Die Fortschritte der Vegetation sind bei allen ganz normal, besonders die in ihrem Wachstum zuerst zurückgebliebenen Rüben bekommen ein so üppiges Aussehen, dass man Ende September nicht mehr unterscheiden kann, welche grössere Mengen von Perchlorat, welche nur wenig oder gar kein Perchlorat erhalten haben.

Die Tafel III u. IV stellen die am 1. August aufgenommenen photographischen Aufnahmen dar; man sieht an ihnen die zu dieser Zeit noch beträchtliche schädliche Perchloratwirkung. Die Aberntung geschah, der günstigen Witterung wegen, erst am 27. November. Die erzielten Resultate sind in der folgenden Tabelle gegeben. Unter der Rubrik «Zusammen-

setzung» sind die Resultate der vom technischen Standpunkte ausgeführten Analysen beigefügt:

Vegetationsversuche mit Zuckerrüben.

	2 g. N. im Natronsalpeter mit einem Perchloratgehalt von:	Ertrag				Zusammensetzung				Zucker in der Ernte	Wenn I=100 gesetzt:		
		Kraut Trocken-subst. pro Topf	Kraut Summa	Rüben pro Topf	Rüben Summa	Zucker in der Rübe	Zucker im Saft	Nichtzucker	Quotient		Kraut	Rüben	Zucker
		g	g	g	g	%	%	%		g			
I	0 %	57.7	173.2	517.0	1986.5	15.5	17.6	2.6	87.1	307.9	100	100	100
		51.8		767.0									
		63.7		702.5									
II	1 %	66.4	175.3	712.0	2013.5	17.0	**19.6**	2.2	**89.9**	**342.3**	101.2	101.4	**111.2**
		42.5		640.0									
		66.4		661.5									
III	2 %	64.5	174.0	618.2	1949.4	16.3	18.1	2.8	86.6	317.8	100.5	98.1	103.2
		58.5		673.7									
		51.0		657.5									
IV	4 %	44.3	173.7	633.8	1732.8	16.1	18.3	2.6	87.6	279.0	100.3	87.2	90.6
		51.6		534.7									
		77.8		564.3									
V	6 %	57.6	189.2	484.7	1648.7	16.9	19.0	2.5	88.4	278.7	109.2	83.0	90.5
		68.3		539.0									
		63.3		625.0									

Aus diesen Zahlen folgt, dass ein perchlorathaltiger Chilisalpeter auf die Vegetation der Zuckerrüben eine weit geringere schädliche Wirkung ausübt als auf Getreidearten, z. B. Hafer. Diese Vegetationsstörung macht sich auf das Rübengewicht und gar nicht auf die Krautproduktion bemerkbar. Obwohl eine Ertragsverminderuug stattfindet, kann man nicht von einer Erntevernichtung sprechen, auch wenn der Perchloratgehalt des Salpeters 6 % betrug. Ein Salpeter bis 2 % Perchlorat ist für den speciellen Fall der Zuckerrüben als nicht schädlich zu betrachten, weil man sehr wohl annehmen kann, dass der geringe Minderertrag von 1.9% an der Grenze der unvermeidlichen Versuchsfehler liegt.

Merkwürdigerweise scheinen kleine Perchloratmengen die Zusammensetzung der Rüben zu begünstigen und überhaupt, wenn der angewendete Chilisalpeter 1% Perchlorat enthält. Man sieht, dass sowohl der Zuckergehalt in der Rübe und Saft, wie auch der Quotient fast bei allen mit Perchlorat behandelten Rüben etwas höher ist als bei denen ohne Perchlorat Bei 1% ist der Quotient gross genug (2.8 grösser) als bei 0%, um diese Erscheinung auffallend zu zeigen. Ob diese Eigenschaft des Perchlorats Zufall ist oder Wirklichkeit, mag dahin gestellt bleiben. Man kann dies nach einem einzigen Versuch nicht entscheiden, aber die Frage ist wichtig und interessant genug, um durch weitere Versuche geprüft zu werden.

Bei manchen Chilisalpeterproben, welche analysiert wurden, ist mit Sicherheit auch Chlorat gefunden worden. Bei der von uns angewandten analytischen Methode machte sich die Anwesenheit der Chlorsäure durch starken Chlorgeruch, welcher nach Zusatz von Salpetersäure auftritt, bemerkbar. Das Vorhandensein der Chlorate wird auch von einer anderen agric. chem. Versuchs-Station (Pommritz) bestätigt. Es wäre sehr interessant zu sehen, ob nicht vielleicht auch die Chlorate dieselbe schädliche Wirkung haben. Leider hat die vorgerückte Saison uns verhindert, solche Vegetationsversuche anzustellen. Wir haben uns begnügt, einige Versuche mit *Erbsen* auszuführen.

Als Kulturboden verwendeten wir eine Mischung von 50% eines Lösslehmbodens von Lauchstaedt und 50% Sand. Als Grunddüngung wurde pro Gefäss gegeben: 1 g. schwefelsaures Kali, 1 g. Chlorkali, 1 g. schwefelsaure Magnesia. 1 g. $P_2 O_5$ im Superphosphat und 10 g. kohlensauren Kalk. Als Stickstoffdüngung wurden 1 g. N im Natronsalpeter mit 2 und 4% chlorsaurem Kali, 2 und 4% Kali-Perchlorat gegeben. 2 Gefässe wurden mit reinem Natronsalpeter gedüngt und andere 2 haben gar keine Stickstoffdüngung erhalten. Bestellzeit: 31. Juli; die Pflanzen gingen am 6. August auf.

Im grossen und ganzen kann man sagen, dass hierbei die Erscheinungen einer Chlorat oder Perchloratvergiftung so gering sind, dass sie beim ersten Anblick schwer wahrnehmbar sind. Aus den regelmässig aufgenommenen Protokollen folgt, dass in den ersten Tagen der Vegetation die mit Chlorat und Perchlorat behandelten Pflanzen in ihrem Wachstum et-

was zurückgeblieben sind. Ihre Farbe ist etwas heller und die Oberfläche der Blätter der in Perchlorat gewachsenen Erbsen ist glänzend («nicht gehaucht», wie der Gärtner sagt), während bei den anderen dies nicht der Fall ist. Andere Merkmale, wie z. B. Missbildungen oder Kräuselung der Blätter sind gar nicht vorhanden. Auch die hellere Farbe und der erwähnte Glanz verschwinden gegen Ende August vollständig.

Die Ernte geschah am 24. November. Der zu späten Bestellung wegen, hatten die Pflanzen nicht genug Zeit gehabt, um zu reifen und deshalb enthält die folgende Tabelle die Gewichte von frischer und Trocken-Substanz:

ERBSEN

	N im Chilisalpeter	Ertrag				Wenn I = 100 gesetzt:	
		Grünsubstanz g.	Summa g.	Trockensubstanz g.	Summa g.	Grünsubstanz	Trockensubstanz
I	0 g.	80.0 65.0	145.0	16.3 15.4	31.7	100	100
II	1 g.	87.5 87.0	174.5	18.4 18.2	36.6	120.3	115.5
III	1 g. N-Salpeter mit 2% Kalichlorat	65.7 75.7	141.4	15.4 15.6	31.0	97.5	97.8
IV	1 g. N-Salpeter mit 4% Kalichlorat	55.2 42.0	97.2	12.6 12.1	24.7	67.1	77.9
V	1 g. N-Salpeter mit 2% Kaliperchlorat	47.0 37.8	84.8	14.3 14.3	28.6	58.5	90.2
VI	1 g. N-Salpeter mit 4% Kaliperchlorat	27.2 20.0	47.2	11.2 10.2	21.4	32.6	67.5

Aus diesen Zahlen folgt, dass die durch Chlorate verursachte Hemmung der Erbsenentwickelung nicht sehr gross ist. Die Ertragsverminderung, welche von Chlorat zu Perchlorat stattfindet, beträgt 7—9%. Bemerkenswert ist noch, dass die Ertragsunterschiede als Grünsubstanz zwischen den ungedüngten und den mit perchlorathaltigen Salpetern gedüngten Erbsenpflanzen sehr gross sind, obwohl die anderen Vegetationsbedingungen dieselben waren und es ist sehr wahrscheinlich, dass das Perchlorat schuld daran hat.

Selbstverständlich sind die Resultate dieser Versuche nicht ausschlaggebend und so kann man nicht behaupten, dass die Chlorate mehr oder minder giftig sind, bevor man nicht durch systematische Vegetationsversuche mit empfindlichen Pflanzen, wie z. B. Roggen oder Hafer bewiesen hat, dass dies in Wirklichkeit der Fall ist. — Es wäre sogar sehr wünschenswert, auch diese Frage aufzuklären, weil man, wie oben erwähnt, nicht sehr selten Chilisalpeter findet, welche nicht sehr unbedeutende Chloratmengen enthalten.

Zum Schlusse sei es mir gestattet meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Reg. Rat Professor Dr. Maercker, welcher mich zur Aufnahme dieser Arbeit veranlasste und dieselbe durch Rat und That förderte, meinen herzlichsten Dank zu sagen.

Ebenso bin ich Herrn Dr. Paul Schumann und Herrn Dr. Paul Sauer, Assistenten der landwirtschaftlichen Versuchstation Halle a/S, für ihre liebenswürdige Beihilfe zu Dank verpflichtet.

VITA

Natus sum Alexander Zaharia, Slanici-P in urbe regni Romaniæ, die XXVI mensis Dec. a h. s. LXVI patre Josepho, matre Elisa de gente Capelleanu, quos valere gaudeo. Fidei addictus sum orhodoxæ. Primis litterarum elementis Pitesti in schola elementaria imbutus, Bucurescense Lyceum septem per annos frequentavi. Mense Sept. a. LXXXV maturitatis testimonio munitus civibus Universitatis Bucurescensis adscriptus sum. Qua in Universitate postquam studiis cum rerum naturalium tum mathematicis me dedi mense Februario a. XCIII ad honorem «Licentiati scientiarum» ascendi. Deinde in Germaniam me contuli, ubi inter cives Universitatis Regiæ Fridericaæ Guilelmæ Berolinensis et Universitatis Fredericiana Hallensi receptus in studiis chemicis, chem. agrestis, physicis, philosophicis per sextem semestria versatum sum. Præceptores academici mihi fuerunt viri illustrissimi.

Bucuresci: Bacaloglo (†), Emanoil, Gogu (†), Istrati, Lahovary, Marin (†) Negreanu, Stefanescu.

Berolini: Landolt.

Hallae: Cluss, Dorn, Haym, Kraus, Kühn, Mærcker, Volhard, Waihinger, Zopf. — Exercitationibus in laboratoriis interfui vivorum præclarissimorum: Dorn, Kraus, Kühn, Landolt, Mærcker, Zopf.

Quibus omnibus viris optime de me meritis gratias ago quam maximas

TAFEL I.

Durch Perchlorat vergiftete Roggenpflanzen.

TAFEL II.

1 g. Stickstoff als Salpeter

1 g. Stickstoff als Salpeter

1 g. Stickstoff als Salpeter

1 g. Stickstoff als Salpeter

1. g. Stickstoff als Salpeter

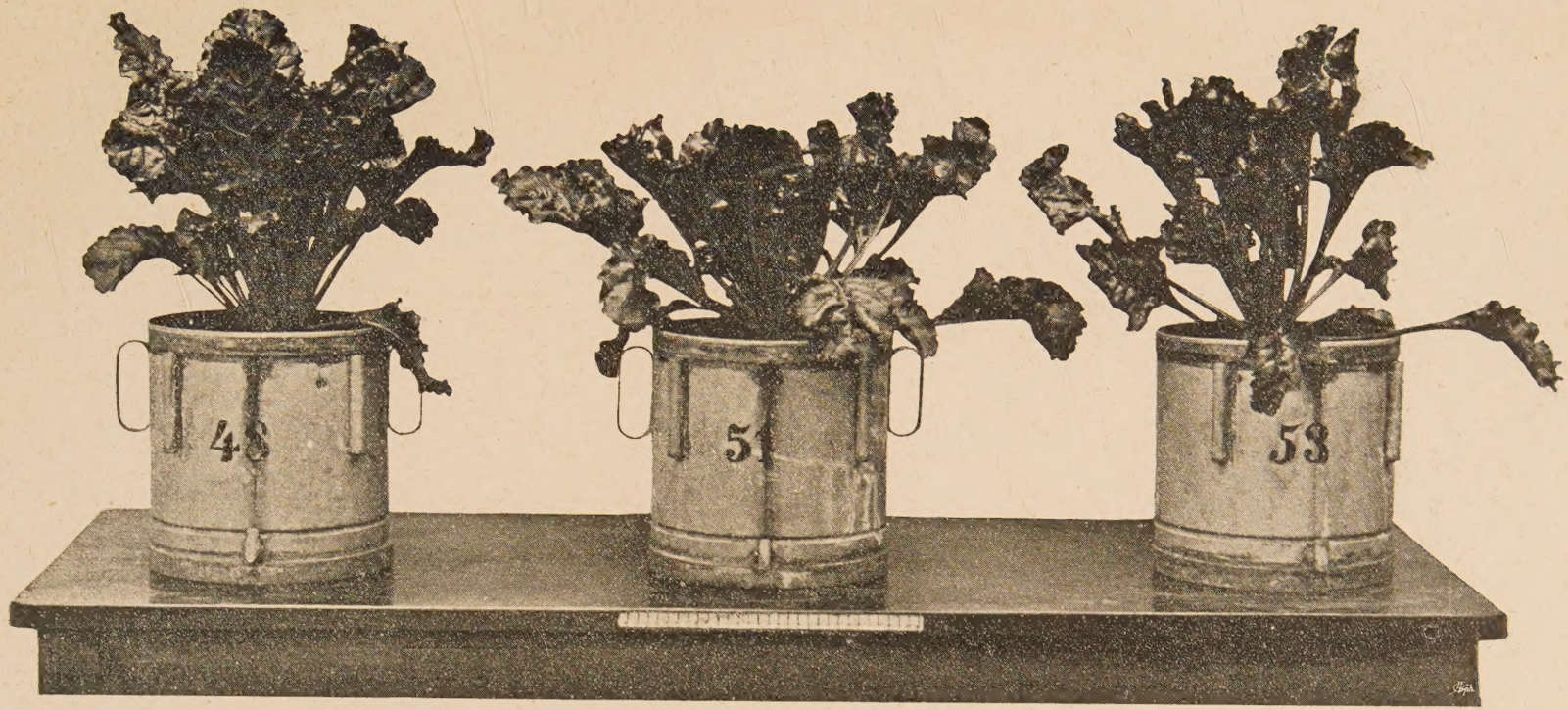
1 g. Stickstoff = ca. 4 Detr. Chilisalpeter. pro ha.

TAFEL III.

2 g Stickstoff als
Salpeter
ohne Perchlorat

2 g. Stickstoff als
Salpeter
mit 1 % Perchlorat

TAFEL IV.



2 g. Stickstoff als Salpeter mit 2 % Perchlorat

2 g. Stickstoff als Salpeter mit 4 % Perchlorat

2 g. Stickstoff als Salpeter mit 6 % Perchlorat